Über das Verhalten

salzsaurer Antimon- und Zinnlösungen

gegen Schwefelwasserstoff

und die

quantitative Trennung der beiden Metalle.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Andreas Scharrer

aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 1911.

Nürnberg 1911.
Druckereigenossenschaft Noris.

Über das Verhalten

salzsaurer Antimon- und Zinnlösungen

gegen Schwefelwasserstoff

und die

quantitative Trennung der beiden Metalle.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

AGAD.
LUBL.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Andreas Scharrer

aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 1911.

Nürnberg 1911.
Druckereigenossenschaft Noris.

Meinen

lieben Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann

für das wohlwollende Interesse, das er mir während meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen; ebenso dem Assistenten am genannten Laboratorium

Herrn Dr. Karl Daniel,

auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Kontrollmaterial 11

Experimenteller Teil 18

I. Über das Verhalten salzsaurer Antimonlösungen gegen Schwefelwasserstoff 20

II. Über das Verhalten salzsaurer Zinnlösungen gegen Schwefelwasserstoff 64

III. Trennungen von Antimon und Zinn auf Grund der gewonnenen Ergebnisse 82

Zusammenfassung der Ergebnisse 92

Anhang 95

Einleitung.

Die verschiedene Löslichkeit des Antimon- und Zinnsulfides in Säuren benützte zuerst F. W. Clarke*) zu einer Trennung beider Metalle. Er verwendete hiezu Oxalsäure. Später hat G. Vortmann und A. Metzl**) zu demselben Zwecke Phosphorsäure vorgeschlagen und in neuester Zeit hat G. Panajotow***) die Anwendung von 15% iger Salzsäure empfohlen und die Brauchbarkeit der Methode durch gutstimmende Analysen belegt. Bereits vor Erscheinen der Panajotow'schen Arbeit hatte ich damit begonnen, das Verhalten salzsaurer Antimon- und Zinnlösungen gegen Schwefelwasserstoff unter systematischer Änderung der verschiedenen Fällungsbedingungen zu studieren. Wenn auch das Ergebnis der Panajotow'schen Arbeit mit den von mir gewonnenen Resultaten annähernd übereinstimmte, so setzte ich doch meine Untersuchungen fort, da sie die Aussicht boten, dass nicht nur eine, sondern mehrere auf demselben Prinzip beruhenden Trennungsverfahren zur Anwendung kommen können. Bei der Ausführung dieser Untersuchungen hatte ich noch Gelegenheit, das von Dickert†) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Antimons als Antimontetroxyd, sowie die Angaben Vervuert's††) über die Zinnbestimmung als Dioxyd auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und zu bestätigen.

*) F. W. Clarke. Chem. News. Bd. 21 S. 124 (1870).
**) G. Vortmann und A. Metzl. Z. anal. Ch. 44, 525 (1905).
***) G. Panajotow. Ber. d. deutschen Chem. Ges. 42 (1) 1496 (1909).
†) E. Dickert. Inaug. Diss. München 1910.
††) Vervuert. Inaug. Diss. München 1909.

Besonderen Wert legte ich auf die Ermittlung des Einflusses der Stärke des bei den Fällungen zur Anwendung gelangten Schwefelwasserstoffstromes, da sich durch zahlreiche im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche gezeigt hatte, dass durch Verwendung verschieden starker Schwefelwasserstoffströme das Fällungsergebnis ganz wesentlich beeinflusst werden kann. Über die Art der Messung der Stromstärke und die Aichung des hiezu benützten Apparates habe ich mich in einem Anhang dieser Arbeit ausführlicher ausgesprochen.

Kontroll-Material.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen über das Verhalten salzsaurer Antimonlösungen gegen Schwefelwasserstoff verwendete ich eine bereits vorrätige, einfach normale Antimontrichloridlösung, die durch Auflösen von Antimonoxyd (E. Merck, Darmstadt) in Salzsäure gewonnen wurde. Nach den Analysenergebnissen Schieder's*) enthielt das verwendete Oxyd:

0,55 % Wasser
0,015 % Eisen
0,08% Chlor.

Zum Auflösen des Oxydes in Salzsäure wurde soviel Säure verwendet, um die Lösung bezüglich freier Säure 2,5n zu machen. Nach Untersuchungen von Dickert ist diese Konzentration zur Herstellung einer klaren Trichloridlösung erforderlich.

Das spez. Gewicht dieser Lösung wurde mittels des Pyknometers bei 15^0 bestimmt. Zwei Bestimmungen ergaben 1,1027 und 1,1028; Mittelwert 1,10275.

Zur Einstellung der Antimonlösung, als auch zu den folgenden Bestimmungen diente mir die im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Bestimmungs-Methode des Antimons als Tetroxyd, nachdem ich mich an der Hand einiger Versuche, zu denen ich Antimonmetall als Ausgangsmaterial wählte, von ihrer Brauchbarkeit überzeugt hatte. Ich will dieselbe mit Berücksichtigung einiger von mir als vorteilhaft befundener Verbesserungen im Folgenden kurz schildern.

Das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Antimontrisulfid, wird durch ein Papier-

*) H. Schieder. Inaug. Diss. München 1908.

filter filtriert und mit einer $^1/_{10}$n Ammoniumnitratlösung bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Schieder sowohl, als auch Dickert, verwendeten zum Auswaschen ihrer Sulfidniederschläge reines Wasser. Ich machte jedoch stets die Beobachtung, dass bei Verwendung von reinem Wasser nach einiger Zeit, noch ehe der Niederschlag chlorfrei gewaschen ist, das Waschwasser schwach gelblich gefärbt ist. Da die Anwendung einer $^1/_{10}$n Ammoniumnitratlösung diese Erscheinung verhindert und keine Komplikation darstellt, so ist sie ohne Zweifel der Verwendung von reinem Wasser vorzuziehen. Der Sulfidniederschlag wird im Trockenschrank getrocknet, der grösste Teil desselben auf ein Uhrglas gebracht und der Rest mit Schwefelammonium extrahiert. Zweckmässig entfernt man den vom Sulfid nicht bespülten Teil des Filters mit einer Schere, vorausgesetzt natürlich, dass an demselben keine Sulfidpartikelchen haften. Auch ist das Zerreissen des Filters in kleine Stücke vorteilhaft. Das Extrahieren wird mit kleinen Portionen gelben Schwefelammoniums vorgenommen. Achtmaliges Extrahieren genügt in der Regel, um alles Sulfid zu entfernen. Die Schwefelammoniumauszüge werden durch ein kleines Filter in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel filtriert. Hat man nur kleine Antimonsulfidniederschläge zu verarbeiten, die sich nicht leicht vom Filter loslösen lassen, so ist es sehr vorteilhaft, den Niederschlag durch einen Hahntrichter zu filtrieren und die Auflösung des feuchten Sulfides auf demselben vorzunehmen. Die Schwefelammoniumauszüge werden vorsichtig zur Trockne eingedampft. Hierauf bringt man die Hauptmasse des trockenen Niederschlages in den Tiegel, bedeckt mit einem Uhrglas und oxydiert tropfenweise mit einigen Kubikzentimetern konz. Salpetersäure (s = 1,40). Ist die Reaktion vorbei, so wird der Tiegel noch einige Zeit gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man ca. 4—5 ccm rauchende Salpetersäure (s = 1,55) zu, um den ausgeschiedenen Schwefel zu oxydieren. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Oxydation. Bei dem Zusammentreffen des Sulfides mit der konz.Salpetersäure findet

eine heftige Reaktion statt und man muss peinlichst darauf achten, jeden Verlust durch Verspritzen zu vermeiden. Am besten nimmt man die Oxydation in der Weise vor, dass man das Uhrglas etwas beiseite schiebt und einen Tropfen Salpetersäure aus einer Pipette oder einer kleinen Mensur an der Tiegelwandung entlang gleiten lässt und mit dem Uhrglas sofort wieder schliesst. Ist der Schwefel durch die Salpetersäure vollkommen entfernt, so wird letztere durch Erwärmen über der Asbestplatte verjagt. Die Vertreibung der bei der Oxydation gebildeten Schwefelsäure geschieht anfangs ebenfalls über der Asbestplatte, später über freier Flamme. Dabei treten fast stets geringe schwärzliche Anflüge an den Tiegelwänden auf, die offenbar von verkohlten Filterfäserchen herrühren. Bei Verwendung genügender Mengen rauchender Salpetersäure zum Oxydieren des Schwefels kann man dieselben auf ein geringes Mass beschränken. Beim späteren Erhitzen über dem Brenner verflüchtigen sie sich leicht. Der nach dem Verjagen der Schwefelsäure erhaltene Rückstand wird mit einem Glasstäbchen (das man in einem kleinen Reagierglas mit dem Porzellantiegel zusammengezogen hat) fein zerdrückt. Nun erhitzt man unter Anwendung einer Asbestschutzplatte (um den Einfluss reduzierender Flammengase zu verhindern) 10 Minuten lang mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners und wägt. Je nach der vorhandenen Menge Antimontetroxyd glüht man hierauf vor einem mässig rauschenden Gebläse und zwar nach den Angaben Dickerts bei Gegenwart

von	0	bis	0,5	mgr	Antimontetroxyd		0	min.
„	0,5	„	2,5	„	„	„	3	„
„	2,5	„	5	„	„	„	3	„
„	5	„	25	„	„	„	5	„
„	25	„	50	„	„	„	5	„
„	50	„	250	„	„	„	5	„
„	250	„	500	„	„	„	10	„

Beim Glühen vor dem Gebläse ist eine Stichflamme unbedingt zu vermeiden. Auch soll nicht ein und dieselbe Stelle des Oxydes längere Zeit er-

hitzt werden. Dickert empfiehlt daher, den Tiegel in kurzen Zeitabständen zu neigen und zu drehen, ev. auch gelinde zu klopfen und zu schütteln. Da dadurch aber sehr leicht mechanische Verluste eintreten können, zog ich es vor, das Oxyd je eine Minute zu glühen und nach jedesmaligem Erkalten das Pulver mit oben erwähntem, gewogenem Glasstäbchen zu mischen. Nach dem Glühen lässt man im Exsikkator erkalten und wägt nach ca. 2 Stunden.

Gehaltsbestimmung der Antimontrichloridlösung.

10ccm Lösung wurden mittels Pipette abgemessen und gewogen. Mit 35 ccm 5n Salzsäure und 55 ccm Wasser wurden dieselben verdünnt. Das Fällungsvolumen beträgt dann 100 ccm. Bezüglich des Metalls ist die Lösung ca. 1n, bezüglich freier Säure 2n. Nun wurde ein mässig rascher Schwefelwasserstrom eingeleitet und die Lösung allmählich bis zur Siedetemperatur erhitzt. Nach ca. 25 Minuten wurde der anfangs orangerote, voluminöse Niederschlag schwarz und kristallinisch. Hierauf wurde bis zu Zimmertemperatur unter fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff erkalten lassen, der Niederschlag filtriert und nach obigen Anleitungen weiter verarbeitet.

10,9622 gr Antimontrichloridlösung = 9,941 ccm lieferten 0,5113 gr Antimontetroxyd.

10 ccm enthalten demnach 0,5143 gr Antimontetroxyd.

10,9677 gr Antimontrichloridlösung = 9,946 ccm lieferten 0,5115 gr Antimontetroxyd.

10 ccm enthalten demnach 0,5143 gr Antimontetroxyd.

Der Gehalt der Antimonlösung beträgt demnach 51,43 gr Antimontetroxyd in 1 Liter gegen 50,66 gr Antimontetroxyd. Ihr Index i beträgt also 1,0152.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen über das Verhalten salzsaurer Zinnlösungen gegen Schwefelwasserstoff verwendete ich Kahlbaum's Stangenzinn Marke I. Dieses wurde mit einem

Stahlmeissel zerkleinert und mit Alkohol und Äther gereinigt. Nach den Analysenergebnissen Vervuert's, der zu seinen Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Zinns als Zinndioxyd dasselbe Material verwendete, betragen die Verunreinigungen:

Kupfer = 0,0064 %
Eisen = 0,0077 %.

Zur Herstellung einer normalen, salzsauren Zinnchloridlösung wurden ca. 30 gr Zinn (das Normalgewicht des vierwertigen Zinns beträgt $^{119}/_{4}$ = 29,75 gr) in einem Litermesskolben mit 150 ccm 10n Salzsäure in der Kälte gelöst, hierauf mit Wasser auf ca. ½ Liter verdünnt, diese Lösung mit Chlor gesättigt, das Chlor durch einen Kohlensäurestrom vertrieben und die Lösung auf einen Liter verdünnt. Die so erhaltene Zinnchloridlösung ist dann bezüglich des Zinns, sowie der freien Salzsäure 1n.

Sowohl zur Gehaltsbestimmung, als auch zu den folgenden Zinnbestimmungen wurde die von Vervuert ausgearbeitete Methode verwendet. Ich will dieselbe mit einigen von mir ausgeführten Abweichungen kurz beschreiben.

In die Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 1n sein soll, leitet man bei ca. 50—60° einen mässig raschen Schwefelwasserstoffstrom ein. Nach ca. 10 Minuten steigert man die Temperatur auf 90°. Diese Temperatur hält man etwa 20 Minuten lang bei und lässt hierauf bis zu 60° abkühlen. Hat man diese Temperatur erreicht, so setzt man das Einleiten noch ca. 15 Minuten lang fort. Die während der Fällungsdauer verdampfende Flüssigkeit ist durch Zufügen von heissem Wasser zu ersetzen. Das hier beschriebene Fällungsverfahren weicht von demjenigen Vervuert's insoferne ab, als Vervuert das Einleiten des Schwefelwasserstoffes bei 90° beginnt. Da sich aber Zinnchlorid durch eine ausserordentlich leichte Flüchtigkeit beim Erhitzen salzsaurer Lösungen, besonders bei gleichzeitigem Durchleiten eines Gasstromes auszeichnet, hielt ich es für zweckmässig, die Hauptmenge des Zinns bei

einer niedrigeren Temperatur auszufällen. Der Niederschlag, der auf diese Weise erhalten wird, ist dicht, setzt sich zum grössten Teile zu Boden und wird bei 60° durch ein Papierfilter filtriert. An Stelle der von Vervuert verwendeten $^1/_{10}$n Ammoniumacetatlösung zum Auswaschen des Zinnsulfides, verwendete ich eine $^1/_{10}$n Ammoniumnitratlösung, die dieselben Dienste leistet und absolut rein hergestellt werden kann. Das Auswaschen mit Ammoniumnitrat wird bis zum Verschwinden der Chlorreaktion fortgesetzt. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird der grösste Teil des Niederschlages auf ein Uhrglas gebracht. Von dem Vorteile, den Vervuert in dem Befeuchten des Niederschlages mit Alkohol sieht, um Verstäuben zu vermeiden, konnte ich mich nicht überzeugen. Bei einigermassen vorsichtigem Arbeiten ist ein Verstäuben ausgeschlossen. Das Befeuchten mit Alkohol bringt im Gegenteil eine Reihe von Nachteilen. Der Niederschlag wird klebrig, haftet am Filter, am Platinspatel und am Uhrglas und lässt sich nur schwierig entfernen. Das Filter wird an einem Platindraht in einen Porzellantiegel von hoher (Rose'scher) Façon verbrannt, die Asche mit Salpetersäure befeuchtet, letztere vorsichtig verdampft und hierauf schwach geglüht. Nun bringt man die Hauptmasse des Niederschlages in den Tiegel und zerdrückt sie mit einem Glasstäbchen. Bei bedecktem Tiegel (um Verluste durch Dekrepitieren zu vermeiden) erhitzt man kurze Zeit über einer sehr kleinen Bunsenflamme. Dann entfernt man den Deckel und stellt den Tiegel schräg. Nach kurzer Zeit beginnt die Röstung des Sulfides unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Durch Neigen und Drehen des Tiegels bringt man auch die unten gelegenen Partien zum Abrösten. Das von Vervuert angegebene Befeuchten des erhaltenen Zinndioxydes mit konz. Salpetersäure, um etwa vorhandene Reste von Sulfid sicher zu entfernen, halte ich bei geschicktem Abrösten für nicht absolut notwendig, finde es aber wegen der dadurch gebotenen Sicherheit empfehlenswert. Nach dem Abrösten bezw. nach dem Verjagen der Salpetersäure wird der Tiegel eine

Viertelstunde lang auf dem Gebläse mit einer stark rauschenden Flamme erhitzt. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, bringt man in denselben ein erbsengrosses Stück Ammoniumkarbonat, legt den Deckel auf und erhitzt über einer sehr kleinen Flamme, später stärker, und endlich bei offenem Tiegel über der Gebläseflamme. Der Zusatz von Ammoniumkarbonat und das Glühen ist bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen.

Nach dieser Methode wurde der Zinngehalt der Zinnchloridlösung bestimmt. Vorher wurde das spez. Gewicht der Lösung mittels des Pyknometers bei 15^0 bestimmt. Zwei Bestimmungen ergaben: 1,0634 und 1,0636; Mittelwert: 1,0635.

10,6063 Zinnchloridlösung = 9,973 ccm ergaben 0,3781 gr Zinndioxyd. 10 ccm enthalten demnach 0,3791 gr. Zinndioxyd.

10,5975 gr Zinnchloridlösung = 9,96 ccm ergaben 0,3779 gr Zinndioxyd. 10 ccm enthalten demnach 0,3795 gr Zinndioxyd.

Als Mittelwert wurde für die folgenden Untersuchungen 0,3793 gr Zinndioxyd in 10 ccm Lösung angenommen. (i = 1,0047.)

Experimenteller Teil.

Dieser Abschnitt gliedert sich in folgende Abteilungen:

1. Verhalten salzsaurer Antimonlösungen gegen Schwefelwasserstoff.
2. Verhalten salzsaurer Zinnlösungen gegen Schwefelwasserstoff.
3. Trennungen der beiden Metalle auf Grund der gewonnenen Ergebnisse.

Arbeitsweise.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass die bei den betr. Bedingungen erhaltenen Niederschläge rasch bei der betr. Temperatur durch ein Papierfilter filtriert wurden und mit einem Waschwasser, das dieselbe Zusammensetzung wie die Fällungsflüssigkeit besass, (d. h. gleiche Temperatur, gleiche Säurekonzentration und mit Schwefelwasserstoff gesättigt) einige Zeit ausgewaschen wurden. Filtrat und Waschwasser wurden gesondert aufgefangen und gesondert untersucht. Um die in ihnen vorhandenen Metallmengen zu bestimmen, wurden sie durch Zugabe von 5n Ammoniak in Bezug auf freie Säure 1n gemacht, die Metalle durch Schwefelwasserstoff gefällt und bestimmt.

Als Säurekonzentration wählte ich:
1n, 2n, 3n, 4n etc.

Als Temperaturen:
0^0, 20^0, 40^0, 60^0, 80^0 und Siedetemperatur.

Als Metallkonzentrationen:
$^1/_{10}$n und $^1/_{1000}$n.

Als Schwefelwasserstoffstromstärken:
1 Liter pro Minute und 3 Blasen pro Sekunde = 12—15 ccm pro Minute.*)

Die Dauer des Einleitens betrug bei allen Versuchen 1 Stunde. Bei sämtlichen Fällungen wurden Einleitungsröhren von gleichem inneren Durchmesser (3,5 mm) verwendet. Das Fällungsvolumen betrug bei allen Versuchen 100 ccm. Besondere Aufmerksamkeit schenkte ich den Induktionszeiten, d. h. den Zeiten, die zwischen dem Momente des Einleitens und dem Beginn des Ausfallens der Niederschläge liegen. Besonderes Interesse brachte ich auch den verschiedenen Farben des Antimonsulfides, wie sie bei Fällungen unter verschiedenen Bedingungen erhalten werden, entgegen. Um eine genaue Fixierung der Farben zu ermöglichen, verwendete ich von Versuch No. 52 ab die internationale Farbenskala von Radde,**) die in 42 Gammen, jede zu 21 Tönen, zusammen ca. 900 konstante Farbentöne umfasst. Das Bestimmen der Farben wurde sofort nach der Fällung vorgenommen, da sie sich bei längerem Stehen der Niederschläge verändern. Etwa gebildete irisierende Überzüge auf dem Sulfide wurden mittels eines Glasstäbchens entfernt.

*) Wenn im folgenden von raschen und langsamen Strömen gesprochen wird, so sind darunter stets Ströme von 1 Liter pro Minute bezw. 3 Blasen pro Sekunde zu verstehen.

**) Otto Radde, Hamburg 1877, Stenochromatische Anstalt.

I. TEIL.

Über das Verhalten salzsaurer Antimonlösungen gegen Schwefelwasserstoff.

A. Fällungen aus $^1/_{10}$n Antimonlösung.

Mittels Pipette wurden 10 ccm der 1n Antimonlösung abgemessen und mit Wasser resp. Salzsäure auf 100 ccm verdünnt.

I. Stromstärke des Schwefelwasserstoffs = 1 Liter pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Zum Auffüllen der 10 ccm Antimonlösung auf Marke 100 ccm sind unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Antimonlösung selbst bereits 2,5n in Bezug auf freie Salzsäure ist, 15 ccm 5n Salzsäure und 75 ccm Wasser zu verwenden, um die Lösung in Bezug auf freie Säure 1n zu machen. Ein Teil des Antimons scheidet sich dabei als Oxychlorid aus. Beim Erwärmen der Lösung löst sich dasselbe auf. Beim Abkühlen einer solchen Lösung beginnt die Abscheidung des Oxychlorides bei ca. 60°. Bei langsamen Abkühlen scheidet es sich kristallinisch ab und ist durch abermaliges Erwärmen nur sehr schwer oder gar nicht mehr in Lösung zu bringen. Bei raschem Abkühlen dagegen scheidet es sich schleimig aus und löst sich beim Erwärmen wieder leicht.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 1. Es wurde die Lösung mittels Eis auf 0° abgekühlt. Auf das vorhandene Oxychlorid nahm ich weiter keine Rücksicht, da sich dasselbe durch Schwefelwasserstoff glatt in Sulfid

umsetzt. Gleich nach dem Beginne des Einleitens von Schwefelwasserstoff begann die Abscheidung des Sulfides. Induktionszeit I = 0. Der entstandene Niederschlag war sehr voluminös und von orangeroter Farbe. Die Filtration verlief sehr langsam. Filtrat und Waschwasser erwiesen sich als antimonfrei.*)

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 2. Die Ausscheidung fand ebenfalls im Momente des Einleitens statt. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot, sehr voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war eine vollständige.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 3. I = 0. Es bildete sich wie in den vorigen Fällen ein orangeroter, voluminöser Niederchlag. Die Filtration verlief langsam. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 4. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag aus. Die Filtration verlief mässig schnell. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 5. I = 0. Wie in den vorhergehenden Fällen bildete sich ein orangeroter, voluminöser, ziemlich schnell filtrierender Niederschlag. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällung bei Siedetemperatur.**)

Versuch 6. I = 0. Der gebildete Niederschlag besass eine orange- bis ziegelrote Farbe. Er war voluminös und filtrierte schnell. Die Fällung war quantitativ.

*) An dieser Stelle möchte ich gleich bemerken, dass bei allen Fällungen, welche quantitativ verliefen, auch das Waschwasser frei von Metall war.

**) Diese schwankt je nach der Säurekonzentration und der Stärke des Schwefelwasserstoffstromes.

Resultate dieser Versuchsreihe.

1. Aus $^1/_{10}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 1n ist, fällt Antimon bei Anwendung eines raschen Schwefelwasserstoffstromes bei jeder Temperatur quantitativ aus.

2. Die Ausscheidungen beginnen unter genannten Bedingungen stets im Momente des Einleitens.

3. Die so erhaltenen Niederschläge besitzen eine orangerote Farbe und sind voluminös.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Zum Auffüllen der 10 ccm Antimonlösung auf Marke 100 ccm sind 35 ccm 5n Salzsäure und 55 ccm Wasser nötig, damit die Lösung bezüglich freier Säure 2n ist. Eine derartige Lösung ist vollkommen klar und scheidet kein Oxychlorid aus.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 7. Die Sulfidausscheidung begann im Momente des Einleitens. I = 0. Der Niederschlag besass eine orangerote Farbe. Er war sehr voluminös und filtrierte sehr langsam. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 8. I = 0. Der entstandene Niederschlag besass eine orangerote Farbe. Er war sehr voluminös. Die Filtration verlief langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 9. I = 0. Die Farbe des entstandenen voluminösen Niederschlages war orangerot. Die Filtration verlief mässig rasch. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 10. I = 0. Der Niederschlag war orangerot und voluminös. Er filtrierte mässig rasch. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 11. I = 0. Der Niederschlag besass eine orange- bis ziegelrote Farbe. Er war voluminös. Die Filtration verlief rasch. Die Fällung war quantitativ.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 12 u. 13. Die Ausscheidung des Sulfides begann 3—5 Sekunden nach dem Momente des Einleitens. Es bildete sich zunächst ein orangeroter, voluminöser Niederschlag, welcher nach 20 bis 25 Minuten allmählich braun und kompakt, nach ca. 30 Minuten schwarz und kristallinisch wurde. Der Niederschlag besass ein ausserordentlich geringes Volumen. Die Filtration verlief ungemein schnell. Das Filtrat trübte sich beim Abfüllen. Aus dem Filtrate wurden 0,6 mgr bezw. 0,8 mgr Antimontetroxyd erhalten.

Resultate dieser Versuchsserie:

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 2n ist, fällt Antimon bei Anwendung eines raschen Schwefelwasserstoffstromes von 0°—80° quantitativ aus. Bei Siedetemperatur bleiben geringe Mengen Antimon gelöst.

2. Unter diesen Bedingungen sind die Induktionszeiten bis 80° null, bei Siedetemperatur betragen sie wenige Sekunden.

3. Die von 0°—80° erhaltenen Niederschläge sind orangerot und voluminös. Bei Siedetemperatur erhält man nach 25—30 Minuten eine schwarze, kristallinische Modifikation des Antimontrisulfides, die sich besonders durch ihr geringes Volumen und ihre angenehmen Eigenschaften beim Filtrieren auszeichnet.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Zum Verdünnen der 10 ccm Antimonlösung sind 55 ccm 5n Salzsäure und 35 ccm Wasser nötig, damit die Lösung bezüglich freier Säure 3n ist.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 14. I = 0. Der Niederschlag war sehr voluminös, besass orangerote Farbe und filtrierte langsam. Das Filtrat erwies sich als frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 15. I = 0 Der Niederschlag war orangerot, voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war eine quantitative.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 16. I = 0. Der Niederschlag war orangerot, voluminös und filtrierte mässig schnell. Das Filtrat erwies sich als frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 17 u. 18. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot und voluminös. Die Filtration verlief rasch. Im Filtrate konnte eine Spur Antimon nachgewiesen werden.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 19 u. 20. I = 0. Zunächst bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag, der nach ½ Stunde allmählich braun und kompakt, schliesslich fast schwarz und ausserordentlich kompakt wurde. Die Filtration verlief sehr rasch. Die Fällung war keine quantitative. Die im Filtrate gebliebenen Antimonmengen betrugen 1,3 mgr bezw. 2,0 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 21 u. 22. Der Niederschlag begann etwa 10 Sekunden nach dem Beginne des Einleitens auszufallen. Der anfänglich rote Niederschlag wurde nach kurzer Zeit purpurrot, hierauf braun und kompakt und nach ca. 6—7 Minuten schwarz und kristallinisch. Die Filtration verlief sehr rasch. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate verbliebenen Antimonmengen betrugen 9,4 mgr bezw. 11,1 mgr Antimontetroxyd.

Ergebnisse dieser Versuchsserie.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 3n ist, lässt sich durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom Antimon bis 40° quantitativ abscheiden. Bei 60° bleiben Spuren von Antimon in Lösung. Über 60° sind die Fällungen unvollständig.

2. Die Induktionszeiten sind unter genannten Bedingungen von 0°—80° null, bei Siedetemperatur betragen sie einige Sekunden.

3. Die von 0°—60° erhaltenen Niederschläge sind orangerot und voluminös. Sie lassen sich mit Ausnahme der bei 0° erhaltenen, verhältnismässig gut filtrieren. Von 80° ab erhält man schwarze Niederschläge, die bei 80° dicht und feinkörnig, bei Siedetemperatur kristallinisch sind. Beide lassen sich ungemein schnell filtrieren.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Zum Auffüllen der 10 ccm Antimonlösung auf Marke 100 ccm sind 75 ccm 5n Salzsäure und 15 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 23. I = 0. Der entstandene Niederschlag besass eine orangerote Farbe. Er war sehr voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war eine quantitative.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 24. I = 0. Der gebildete, voluminöse Niederschlag besass eine orangerote Farbe. Die Filtration verlief gut. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 25 u. 26. I = 0. Der Niederschlag war voluminös und orangerot. Er filtrierte mässig schnell. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate gelösten Antimonmengen betrugen 0,4 mgr bezw. 0,6 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 27 u. 28. I = 0. Zunächst fiel ein orange- bis ziegelroter Niederschlag aus, der nach einer halben Stunde allmählich braunrot und schliesslich sepiabraun wurde. Er war ziemlich dicht und filtrierte gut. Die im Filtrate verbliebenen Antimonmengen betrugen 1,6 mgr bezw. 1,8 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 29 u. 30. 2—3 Sekunden nach dem Beginne des Einleitens bildete sich zunächst ein orangeroter Niederschlag, der nach wenigen Minuten purpurrot, nach ca. 10 Minuten dunkelbraun, schliesslich schwarz und kompakt wurde. Die Filtration verlief rasch. Die im Filtrate gelöst gebliebenen Antimonmengen betrugen 10,6 mgr bezw. 12, 9 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 31 u. 32. Bei diesem Versuche ist die verdampfende Flüssigkeit mit heisser 0,55n Salzsäure zu ersetzen und zwar in Zeitabständen von 2—3 Minuten.*) Die Lösung blieb während der ganzen Dauer des Einleitens vollständig klar. Dagegen bildeten sich im Einleitungsrohre und an der Gefässwand Flecken von Antimonsulfid.

---

*) 1n, 2n und 3n Salzsäure ändern beim Durchleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes bei Siedetemperatur ihre Konzentration nicht wesentlich. 4n Salzsäure verringert ihre Konzentration in 15 Minuten um ca. $^4/_{10}$ Normalitäten, wenn die verdampfende Flüssigkeit in Zeitabständen von etwa 2 Minuten durch Wasser ersetzt wird; 5n Salzsäure unter denselben Bedingungen und in derselben Zeit um fast $^6/_{10}$ Normalitäten. Bei 80° tritt keine wesentliche Aenderung der Säurekonzentration ein. Wie eine Reihe von Versuchen zeigte, kann man diese Konzentrationsverringerungen vermeiden, wenn man zum Nachfüllen der verdampfenden Flüssigkeit statt Wasser bei 4n und 5n Salzsäure 0,55n und 1,5n Salzsäure verwendet und zwar in Zeitabständen von 2—3 Min. Diese Zahlen gelten natürlich nicht absolut und hängen wesentlich von der Oberfläche der Fällungsflüssigkeit ab. Auch ändern sie sich, je nachdem das Fällungsgefäss während des Einleitens bedeckt gehalten wird oder nicht. Bei einer 6n Salzsäurelösung verwendet man zum Nachfüllen 6n Salzsäure.

Ersetzt man, wie ich das ursprünglich bei diesem Versuche tat, die verdampfende Flüssigkeit nicht mit Salzsäure, sondern mit Wasser, so bildet sich nach und nach ein schwarzer, kristallinischer Niederschlag, der gegen Ende der Fällung sehr beträchtlich sein kann, besonders wenn das Wasser in grösseren Zeitabständen und damit auch in grösseren Quantitäten zugegeben wird.

Aus dieser Versuchsreihe folgt:

1. Antimon lässt sich aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 4n ist, mit einem raschen Schwefelwasserstoffstrom bis 20° quantitativ fällen. Bei Siedetemperatur dagegen erfolgt keine Fällung mehr. Zwischen beiden Temperaturen liegt eine Zone, in der unvollständige Fällungen stattfinden und zwar nehmen die im Filtrate gelösten Mengen mit steigender Temperatur zu.

2. Die Induktionszeiten betragen unter diesen Bedingungen bei 80° wenige Sekunden.

3. Das Gebiet, innerhalb dessen die rote amorphe Modifikation bis zur Beendigung des Versuches erhalten bleibt, reicht bis 40°. Oberhalb dieser Temperaturgrenze gehen die roten, voluminösen Niederschläge in braune, kompakte resp. schwarze, kristallinische über.

e) Fällungen aus 5n Salzsäurelösung.

Zum Verdünnen der 10 ccm Antimonlösung auf 100 ccm sind 47,5 ccm 10n Salzsaure und 42,5 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 33. I = 0. Der entstandene Niederschlag besass eine orangerote Farbe. Er war sehr voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 34 u. 35. I = 0. Der Niederschlag war orangerot, voluminös und filtrierte

langsam. Die im Filtrate gelösten Metallmengen betrugen 1,0 mgr bezw. 1,6 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 36 u. 37. I = 0. Es bildete sich ein orange- bis zinnoberroter, voluminöser Niederschlag. Die Filtration verlief ziemlich rasch. Die im Filtrate vorhandenen Antimonmengen betrugen 6,9 mgr bezw. 7,6 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 38 und 39. 2—3 Sekunden nach dem Momente des Einleitens bildete sich zunächst ein orangeroter, voluminöser Niederschlag, der nach kurzer Zeit purpurrot, nach 20—25 Minuten dunkelrot und gegen Ende der Fällung fast schwarz und dicht wurde. Die Filtration verlief rasch. Im Filtrate waren 71,2 mgr bezw. 74,5 mgr Antimontetroxyd enthalten.

Fällungstemperatur = 80°

Versuch 40. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar. Im Einleitungsrohre bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Resultate dieser Versuchsserie.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 5n ist, lässt sich Antimon durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom nur bei 0° quantitativ abscheiden. Von 80° ab findet keine Fällung mehr statt.

2. Die Induktionszeiten sind bis 40° null, bei 60° betragen sie wenige Sekunden.

3. Die bis 40° erhaltenen Niederschläge sind orangerot und voluminös. Bei 60° erhält man schwarze, dichte Niederschläge.

f) Fällungen aus 6n Salzsäurelösung

Zum Verdünnen der 10 ccm Antimonlösung sind 57,5 ccm 10n Salzsäure und 32,5 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 41 u. 42. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot, voluminös und filtrierte langsam. Die im Filtrate gelöst gebliebenen Metallmengen betrugen 1,6 mgr bezw. 2,4 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 43 u. 44. I = 30 Sekunden. Der Niederschlag besass zinnoberrote Farbe. Er war voluminös und filtrierte langsam. Aus dem Filtrat wurden 24,2 mgr bezw. 27,1 mgr. Antimontetroxyd erhalten.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 45 u. 46. I = 1 Minute. Es bildete sich ein purpurroter, dichter Niederschlag. Die Filtration verlief schnell. Die im Filtrate gelösten Antimonmengen betrugen 291,5 mgr bezw. 312,9 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 47. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer klar.

Resultate dieser Versuchsreihe.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 6n ist, lässt sich Antimon durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom auch bei 0° nicht mehr quantitativ zur Abscheidung bringen. Von 60° ab ist überhaupt keine Fällung mehr zu erzielen.

2. Eine Induktionszeit ist bei 0° nicht zu beobachten; bei 20° und 40° beträgt sie ½ bezw. 1 Minute.

3. Bei 0° und 20° erhält man rote, amorphe Niederschläge, bei 40° purpurrote, dichte.

g) Fällungen aus 7n Salzsäurelösung.

Zum Verdünnen der 10 ccm Antimonlösung sind 67,5 ccm 10n Salzsäure und 22,5 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 48 u. 49. 2—3 Minuten nach dem Beginne des Einleitens bildete sich ein intensiv karminroter, etwas kompakter Niederschlag, der stets trüb durch das Filter ging. Eine Bestimmung der im Filtrate vorhandenen Antimonmengen war daher nicht ausführbar.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 50. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar. Im Einleitungsrohre bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 7n ist, lässt sich Antimon durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom von Zimmertemperatur ab nicht mehr fällen. Bei 0° ist nur eine unvollständige Fällung zu erzielen.

2. Bei 0° beträgt die Induktionszeit einige Minuten.

3. Der bei 0° erhaltene Niederschlag ist nicht mehr voluminös und orangerot, sondern karminrot und etwas dicht.

h) Fällungen aus 8n Salzsäurelösung.

Zum Verdünnen der 10 ccm Antimonlösung sind 77,5 ccm 10n Salzsäure und 12,5 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 51. Es bildete sich während der ganzen Versuchsdauer kein Niederschlag. Im Einleitungsrohre war ein kleiner Sulfidflecken zu beobachten.

Ergebnis.

Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 8n ist, lässt sich Antimon durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom auch bei 0° nicht mehr fällen.

Tabelle I.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Versuche 1—51 eingetragen.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v=100 ccm. Sb = $^1/_{10}$n. Stromstärke = 1 Liter pro Minute.

Fällungstemperatur:

Konzentration bezüglich HCl	0°	20°	40°	60°	80°	Siede-temperatur
1n	0	0	0	0	0	0
2n	0	0	0	0	0	0,6 0,8
3n	0	0	0	Spur	1,3 2,0	9,4 11,1
4n	0	0	0,4 0,6	1,6 1,8	10,6 12,9	514,3
5n	0	1,9 1,6	6,9 7,6	71,2 74,5	514,3	514,3
6n	1,6 2,4	24,2 27,1	291,5 312,9	514,3	514,3	514,3
7n	Filtrat ziemlich stark antimonhalt.	514,3	514,3	514,3	514,3	514,3
8n	514,3	514,3	514,3	514,3	514,3	514,3

(Die eingetragenen Zahlen bedeuten die im Filtrate gelösten Antimonmengen, ausgedrückt in Milligramm Antimontetroxyd.)

Aus dieser Tabelle ist das Gebiet, in welchem quantitative Fällung des Antimons aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung mit einem raschen Schwefelwasserstoffstrom erfolgt, deutlich zu erkennen, ebenso das Gebiet, in welchem keine Fällungen zu erzielen sind. Die dazwischen liegende Zone der unvollständigen Fällungen ist, wie ersichtlich, ziemlich beschränkt. Diese Versuche zeigen ferner, dass das Antimontrisulfid unter verschiedenen Bedingungen mit den verschiedensten Farben ausfällt. Als Extremfarben treten orangerot und

schwarz auf; als Übergangsfarben zinnober-, karmin-, purpurrot und braun. Mit den verschiedenen Farben geht auch eine Verschiedenheit in der sonstigen Beschaffenheit der Niederschläge Hand in Hand. Schwarze Niederschläge sind kristallinisch; braune, purpur- und karminrote Niederschläge dicht; zinnober- und orangerote dagegen voluminös. Der Übergang der orangeroten, voluminösen Modifikation in die dunkelroten, resp. braunen und schwarzen Modifikationen wird sowohl durch steigende Temperatur, als auch durch steigende Säurekonzentration gefördert. Endlich zeigen diese Versuche, dass die Induktionszeiten bei den gewählten Bedingungen null oder wenige Sekunden betragen. Erst bei Fällungen aus stark salzsaurer Lösung (6n und 7n) sind sie von etwas längerer Dauer.

II. Stromstärke für Schwefelwasserstoff = 3 Blasen pro Sekunde = ca. 12—15 ccm pro Minute.

Die nun folgenden Versuche sind in derselben Weise durchgeführt, wie die vorhergehenden. Konstant geblieben sind:

1. Das Fällungsvolumen v = 100 ccm.
2. Die Antimonkonzentration = $^1/_{10}$n.
3. Die bezüglichen Temperaturen und Säurekonzentrationen.

Die gegen Tabelle I sich ergebenden Unterschiede sind daher nur auf die Änderung der Schwefelwasserstoffstromstärke zurückzuführen.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

(Die Herstellung dieser Lösung ist bei den vorigen Versuchen angegeben.)

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 52. Es bildete sich sofort ein orangeroter, sehr voluminöser Niederschlag (I.

F. T. = G2m).*) Die Filtration verlief langsam, das Filtrat war frei von Antimon. Während der Fällung ist häufig umzuschütteln, um ev. die Zersetzung des am Boden liegenden Oxychlorides zu bewerkstelligen, andererseits auch um eine gleichmässige Verteilung des langsam eintretenden Schwefelwasserstoffes in der ganzen Flüssigkeitsmenge zu erzielen. Dies gilt auch für die folgenden Versuche.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 53. I = 0. Der gebildete Niederschlag besass orangerote Farbe (I. F. T. = G. 2 l) und war sehr voluminös. Die Filtration verlief langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 54. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2 l). Die Filtration verlief langsam. Das Filtrat erwies sich als frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 55. I = 0. Der entstandene orangerote, voluminöse Niederschlag (I. F. T. = G. 2 l) filtrierte mässig schnell. Die Fällung war eine vollständige.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 56. I = 0. Es entstand ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2 l). Die Filtration verlief ziemlich rasch. Die Fällung war quantitativ.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 57 u. 58. I = 20 Sekunden. Zunächst bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag, der später erdbraun und dicht wurde und nach 50—55 Minuten in die schwarze, kri-

*) Diese Abkürzung bedeutet: Internationale Farbentafel: Gamme 2, Ton m. Vergl. S. 19.

stallinische Modifikation (I. F. T. = G. 39k) überging. Die Filtration verlief sehr schnell. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate vorhandenen Antimonmengen betrugen 2,2 mgr bezw. 2,9 mgr Antimontetroxyd.

Resultate dieser Versuchsreihe.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 1n ist, kann Antimon durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom bis 80° quantitativ abgeschieden werden. Bei Siedetemperatur bleiben geringe Mengen Antimon gelöst.

2. Die Induktionszeiten sind bei diesen Versuchen bis 80° null, bei Siedetemperatur betragen sie ca. 20 Sekunden.

3. Bis 80° erhält man orangerote, voluminöse Niederschläge; bei Siedetemperatur dagegen schwarze, kristallinische.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 59. I = 0. Der erhaltene Niederschlag besass orangerote Farbe (I. F. T. = G. 2m 3m).*) Er war sehr voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 60. I = 0. Es bildete sich ein voluminöser, orangeroter, langsam filtrierender Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m). Das Filtrat erwies sich als frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 61. I = 0. Es entstand ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m). Die Filtration verlief mässig schnell. Die Fällung war eine quantitative.

---

*) Dieser Farbenton war in der Farbentafel nicht genau zu finden. Er liegt zwischen Gamme 2, Ton m und Gamme 3, Ton m.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 62. I = 0. Der gebildete orangerote, voluminöse Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) filtrierte ziemlich schnell. Das Filtrat erwies sich als frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 63 u. 64. I = 0. Anfangs bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag, der allmählich braun und dicht, nach etwa 50—55 Minuten schwarz und sehr kompakt wurde. (I. F. T. = G. 32b). Der Niederschlag liess sich sehr rasch filtrieren. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate verbliebenen Antimonmengen betrugen 0,5 mgr bezw. 0,8 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 65 u. 66. 30—40 Sekunden nach dem Beginne des Einleitens fiel zunächst ein orangeroter, voluminöser Niederschlag aus, der später erdbraun und nach ca. 30 Minuten schwarz und kristallinisch wurde (I. F. T. = G. 32a). Aus dem Filtrate wurden 93,4 mgr bezw. 97,1 mgr Antimontetroxyd erhalten.

Resultate dieser Reihe.

1. Mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrome lässt sich Antimon aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung die bezüglich freier Salzsäure 2n ist, bis 60° quantitativ abscheiden. Bei 80° und Siedetemperatur sind die Fällungen unvollständig.
2. Bei Siedetemperatur sind die Induktionszeiten von einiger Dauer.
3. Bis 60° erhält man orangerote, voluminöse Niederschläge; bei 80° und Siedetemperatur schwarze, dichte bezw. kristallinische.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 67. I = 0. Der erhaltene Niederschlag besass orangerote Farbe (I. F. T. = G. 2m

3m). Er war sehr voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 68. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser, langsam filtrierender Niederschlag (I. F.T. = G. 2m 3m). Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 69. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 2m 3m), voluminös und filtrierte mässig schnell. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 70 u. 71. I = 0. Der erhaltene orangerote, voluminöse Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) filtrierte ziemlich schnell. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrat gebliebenen Antimonmengen betrugen 0,6 mgr bezw. 0,8 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 72 u. 73. I = 0. Der anfänglich orangerote, voluminöse Niederschlag wurde allmählich braun und dicht, nach einer halben Stunde schwarz und kristallinisch (I. F. T. = G. 38k). Die Filtration verlief sehr rasch. Die im Filtrate vorhandenen Antimonmengen betrugen 12,0 mgr bezw. 15,8 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 74 u. 75. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer klar. Steigert man nach einer Stunde, ohne an der Versuchsanordnung das geringste zu ändern, die Schnelligkeit des Schwefelwasserstoffstromes auf 1 Liter pro Minute, so fällt binnen wenigen Sekunden der grösste Teil des Antimons aus. Ein sinnfälliger Beweis für den grossen Einfluss, den die Stärke des Schwefelwasserstoffstromes ausübt.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 3n ist, lässt sich Antimon durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom bis 40° quantitativ abscheiden. Siedetemperatur genügt, um das gesamte Antimon in Lösung zu halten.

2. Die Induktionszeiten sind bei diesen Versuchen bis 80° null.

3. Bis 60° erhält man orangerote, voluminöse Niederschläge, bei 80° schwarze, kristallinische.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 76. I = 0. Der entstandene Niederschlag besass orangerote Farbe (I. F. T. = G. 2m 3m). Er war sehr voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 77. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser, langsam filtrierender Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m). Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 78 u. 79. I = 0. Der erhaltene Niederschlag besass orangerote Farbe (I. F. T. = G. 3m). Er war voluminös. Die Filtration verlief mässig rasch. Die Fällung war unvollständig. Aus dem Filtrate wurden 2.2 mgr bezw. 1.8 mgr Antimontetroxyd erhalten.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 80 u. 81. I = 0. Anfangs fiel ein roter, voluminöser Niederschlag aus, der nach ca. 50 Minuten braun (I. F. T. = G. 33 1) und sehr dicht wurde. Er liess sich sehr gut filtrieren. Die im Filtrat gelöst gebliebenen Antimonmengen betrugen 7.2 mgr bezw. 9.1 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 82 u. 83. 2 Minuten nach dem Beginne des Einleitens fiel ein geringer Niederschlag aus. Allmählich schied sich purpurrotes Sulfid ab. Später setzte sich am Boden ein schwarzer, kristallinischer Niederschlag ab (I. F. T. = G. 31d), während die Lösung fast bis zum Ende des Versuches purpurrot gefärbt erschien. Die im Filtrate gelöst gebliebenen Metallmengen betrugen 123,2 mgr bezw. 140,7 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 84. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Im Einleitungsrohre bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Resultate dieser Versuchsreihe.

1. Antimon lässt sich aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 4n ist, mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrom bis 20° quantitativ abscheiden. Siedetemperatur verhindert eine Fällung.

2. Erst bei 80° treten Induktionszeiten von längerer Dauer auf.

3. Bis 40° erhält man orangerote, voluminöse Niederschläge, bei 60° braune und bei 80° schwarze, kristallinische.

e) Fällungen aus 5n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 85. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 3m). Die ersten Teile des Filtrates waren trüb und wurden zurückgegossen. Das Filtrat wurde in einzelnen Portionen aufgefangen. Die ersten Portionen waren frei von Antimon, die späteren enthielten geringe Antimonmengen, vermutlich infolge Erwärmung und nachträglicher Lösung des Niederschlages während des Filtrierens.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 86 u. 87. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot und voluminös. (I. F. T. = G. 3m). Die Filtration verlief langsam. Die im Filtrate gelösten Metallmengen betrugen 4,0 mgr bezw. 4,9 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 88 u. 89. I = 0. Der erhaltene voluminöse Niederschlag besass eine orangerote Farbe (I. F. T. = G. 2m) und filtrierte mässig schnell. Aus dem Filtrat wurden 20,1 mgr bezw. 23,9 mgr Antimontetroxyd erhalten.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 90 u. 91. Etwa 6 Minuten nach dem Momente des Einleitens begann die Ausscheidung eines bald intensiv purpurrot werdenden Niederschlages. Im Einleitungsrohre und an den Gefässwänden bildeten sich schon zu Beginn des Einleitens rote Sulfidflecken. Der Niederschlag wurde nach kurzer Zeit kristallinisch. Später setzte sich am Boden des Gefässes schwarzes, kristallinisches Sulfid (I. F. T. = G. 25b) ab, während die Lösung selbst bis zum Ende des Versuches purpurrot gefärbt erschien. Die im Filtrate gelösten Antimonmengen betrugen 165,5 mgr bezw. 171,2 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 92. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar. Im Einleitungsrohre war die Bildung eines kleinen Sulfidfleckens zu beobachten.

Resultate dieser Versuchsreihe.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Säure 5n ist, lässt sich Antimon mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrome nur bei 0° quantitativ zur Abscheidung bringen. Von 80° ab treten keine Fällungen mehr ein.

2. Von 60° ab sind die Induktionszeiten von längerer Dauer.

3. Bis 40° erzielt man rote, voluminöse Niederschläge; bei 60° schwarze, kristallinische.

f) Fällungen aus 6n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 93 und 94. I = 0. Der gefällte Niederschlag besass orangerote Farbe (I. F. T. = G. 3m 4m). Er war voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war unvollständig. Aus dem Filtrate wurden 6,7 mgr bezw. 5,8 mgr Antimontetroxyd erhalten.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 95 u. 96. I = ½ —1 Minute. Es fiel ein zinnoberroter, voluminöser Niederschlag aus (I. F. T. = G. 1 l). Die Filtration verlief langsam. Im Filtrate waren 87,1 mgr bezw. 92,8 mgr Antimontetroxyd enthalten.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 97 u. 98. Die Lösung blieb, abgesehen von den im Einleitungsrohre und an der Gefässwand gebildeten Sulfidflecken, ¾ Stunden lang vollkommen klar. Nach dieser Zeit färbte sich die Lösung schwach rosenrot. Gegen Ende des Versuches hatte sich am Boden des Gefässes ein geringer Niederschlag, der aus purpurroten, stark glänzenden Blättchen (I. F. T. = G. 29h) bestand, abgesetzt. Die im Filtrate gelösten Metallmengen betrugen 431,8 mgr bezw. 478,0 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 99. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Im Einleitungsrohre bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Resultate.

1. Mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrome lässt sich aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung,

die bezüglich freier Salzsäure 6n ist, Antimon in keinem Falle quantitativ abscheiden. Eine Temperatur von 60° genügt, um das gesamte Antimon in Lösung zu halten.

2. Die Induktionszeiten sind unter diesen Bedingungen zum Teil von sehr beträchtlicher Dauer.

3. Bis 20° erhält man rote, voluminöse Niederschläge; bei 40° purpurrote, kristallinische.

g) Fällungen aus 7n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 100. Etwa 12 Minuten nach dem Momente des Einleitens fiel ein bald karminrot werdender Niederschlag aus. Eine Filtration war nicht möglich. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass das Filtrat grössere Mengen Antimon gelöst enthält.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 101. Eine Fällung trat nicht ein.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 7n ist, lässt sich Antimon in keinem Falle quantitativ abscheiden. Zimmertemperatur verhindert jede Fällung.

2. Die Induktionszeiten sind bei Fällungen bei 0° von beträchtlicher Dauer.

3. Die bei 0° gewonnenen Niederschläge sind karminrot.

h) Fällungen aus 8n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 102. Eine Fällung war nicht zu erzielen.

Resultat.

Antimon lässt sich durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom aus einer $^1/_{10}$n Antimon-

lösung, die bezüglich freier Salzsäure 8n ist, unter keinen Umständen zur Abscheidung bringen.

Tabelle II.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Versuche 52—102 eingetragen.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v = 100ccm; Sb = $^1/_{10}$n; Stromstärke = 3 Blasen pro Sekunde.

Fällungstemperatur:

Konzentration bezüglich HCl	0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	0	0	2,2 2,9
2n	0	0	0	0	0,5 0,8	93,4 97 1
3n	0	0	0	0,6 0,8	12,0 15,8	514,3
4n	0	0	2,2 1,8	7,2 9,1	123,2 140,7	514,3
5n	0	4,0 4,9	23,9 20,1	165,5 171,2	514,3	514,3
6n	6,7 5,8	87,1 92,8	431,8 478 0	514,3	514,3	514,3
7n	Filtrat ziemlich stark antimonhalt.	514,3	514,3	514,3	514,3	514,3
8n	514,3	514,3	514,3	514,3	514,3	514,3

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Tabelle I Seite 31) lässt erkennen, dass bei Temperaturen unter 80° keine Verschiebung der Grenzen stattfindet und ein Unterschied nur insofern zu bemerken ist, als die in Lösung bleibenden Mengen bei Anwendung des langsamen Stromes grösser sind. Von 80° ab ist der Einfluss der Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstromes unverkennbar, indem hier bereits die Grenzen verschoben werden, und somit das Gebiet der vollständigen

Fällbarkeit verringert wird und umgekehrt das Gebiet, innerhalb dessen Fällungen nicht mehr zu erzielen sind, sich vergrössert. Geradezu drastisch wird dieser Einfluss durch die unter No. 21 und No. 22 einerseits und No. 74 und No. 75 andererseits angeführten Versuche demonstriert, indem aus einer $^1/_{10}$n Antimonlösung, die bezüglich des Säuregehaltes 3n ist, bei Siedetemperatur durch den langsamen Strom keine Fällung eintritt, während unter Beibehaltung sämtlicher Bedingungen und lediglich durch Steigerung der Geschwindigkeit des Schwefelwasserstoffstromes ziemlich vollständige Fällung des Antimons erzielt wird.

Nicht minder auffallend ist die eigentümliche Erscheinung, dass in einzelnen Fällen, namentlich beim Arbeiten in schwachsauren Lösungen die Umwandlung der roten, amorphen Modifikationen in die schwarze, kristallinische, bei Verwendung langsamer Schwefelwasserstoffströme wider Erwarten leichter erfolgt, als bei Anwendung rascher. So erhält man z. B. bei Versuch No. 6 (1n Salzsäure; 100°; rascher Strom) rotes, amorphes Sulfid, bei den korrespondierenden Versuchen No. 57 und 58 (1n Salzsäure; 100°; langsamer Strom) schwarzes, kristallinisches Sulfid. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Versuchen No. 11 einerseits und No. 63 und 64 andererseits. Im übrigen verhalten sich die Niederschläge bezüglich ihrer Färbung und ihrer Abhängigkeit von der Säurekonzentration und Temperatur wie jene der in Tabelle I aufgeführten Versuche.

B. Fällungen aus $^1/_{1000}$n Antimonlösung.

Mittels Pipette wurden 10 ccm der 1n Antimonlösung in einem Messkolben auf einen Liter verdünnt. Zum Auffüllen wurde 2,5n Salzsäure verwendet. Diese Lösung ist dann bezüglich des Antimons $^1/_{100}$n, bezüglich freier Salzsäure 2,5n.

Zu den folgenden Fällungen wurden 10 ccm dieser Lösung mittels Pipette abgemessen und mit Wasser und Salzsäure auf 100 ccm verdünnt. Die unter A) angegebenen Wasser- und Säuremengen gelten auch für die folgenden Versuche.

I. Stromstärke für Schwefelwasserstoff = 1 Liter pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 103. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m), welcher langsam filtrierte. Das Filtrat erwies sich als frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 104. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag aus (I. F. T. = G. 2m). Die Filtration verlief langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 105. I = 0. Es entstand ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m), welcher mässig schnell filtrierte. Die Fällung war vollständig.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 106. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot und voluminös (I. F. T. = G. 2m). Die Filtration verlief rasch. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 107. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot, voluminös (I. F. T. = G. 2m) und filtrierte rasch. Die Fällung war quantitativ.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 108. I = 0. Der entstandene, orangerote, voluminöse Niederschlag (I. F. T. = G. 2m) filtrierte sehr rasch. Die Fällung war vollständig.

Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 1n ist, lässt sich Antimon durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom bei jeder Temperatur quantitativ zur Abscheidung bringen.

2. Die Induktionszeiten sind bei diesen Versuchen null.

3. Die erhaltenen Niederschläge sind orangerot und voluminös.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 109. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m), welcher langsam filtrierte. Das Filtrat erwies sich als antimonfrei.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 110. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) aus. Die Filtration verlief mässig schnell.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 111. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser, mässig schnell filtrierender Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m). Die Fällung war eine vollständige.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 112. I = 0. Es entstand ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m), welcher rasch filtrierte. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 113. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 2m 3m) und voluminös. Die Filtration verlief rasch. Im Filtrate konnte eine Spur Antimon nachgewiesen werden.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 114 u. 115. Die Ausscheidung begann ca. 30 Sekunden nach dem Momente des Einleitens. Zunächst bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag, der nach ca. 30 Minuten in die schwarze, kristallinische Modifikation (I. F. T. = G. 31g) überging. Die im Filtrate enthaltenen Antimonmengen betrugen 0,5 mgr bezw. 0,4 mgr Antimontetroxyd.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 2n ist, lässt sich Antimon durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom bis 60° quantitativ abscheiden. Über diese Temperaturgrenze sind die Fällungen unvollständig.

2. Bis 80° sind die Induktionszeiten null, bei Siedetemperatur von kurzer Dauer.

3. Rote, voluminöse Niederschläge werden bis 80° erhalten; bei Siedetemperatur verwandelt sich die rote, amorphe Modifikation in das schwarze, kristallinische.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 116. I = 0. Es fiel ein orangeroter Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) aus. Derselbe war voluminös und filtrierte langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 117. I = 0. Es entstand ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m). Die Filtration verlief mässig schnell. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 118. I = 0. Der entstandene voluminöse, orangerote Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) filtrierte ziemlich rasch. Das Filtrat war antimonfrei.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 119 u. 120. I = 5 Sekunden. Der entstandene Niederschlag war orangerot und voluminös (I. F. T. = G. 2m 3m). Er filtrierte ziemlich rasch. Im Filtrate liessen sich geringe Mengen Antimon nachweisen: 0,2 mgr bezw. 0,4 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 121 u. 122. I = 1½ Minuten. Der Niederschlag war orangerot und voluminös (I. F. T. = G. 2 l). Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate gelöst gebliebenen Metallmengen betrugen 1,6 mgr bezw. 1,2 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 123. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer klar, dagegen bildete sich im Einleitungsrohr ein kleiner Sulfidflecken.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 3n ist, kann Antimon durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom bis 40° quantitativ zur Abscheidung gebracht werden. Siedetemperatur genügt, um alles Antimon in Lösung zu halten.

2. Erst bei 80° treten Induktionszeiten von längerer Dauer auf.

3. Man erhält bei diesen Fällungen stets rote, voluminöse Niederschläge.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 124. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag aus (I. F. T. — G. 2m 3m). Die Filtration verlief langsam, die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 125. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m). Er filtrierte langsam. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 126 u. 127. Etwa 5 Sekunden nach dem Beginne des Einleitens bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 3m). Die Filtration verlief ziemlich schnell. Die Fällung war unvollständig. Aus dem Filtrate wurden 0,3 mgr bezw. 0,4 mgr Antimontetroxyd erhalten.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 128 u. 129. I = ca. 2 Minuten. Es bildete sich ein karminroter Niederschlag (I. F. T. = G. 30m), welcher rasch filtrierte. Die im Filtrate gebliebenen Antimonmengen betrugen 3,2 mgr bezw. 2,4 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 130. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Im Einleitungsrohre war die Bildung eines kleinen Sulfidfleckens zu beobachten.

Resultate.

1. Antimon lässt sich aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Säure 4n ist, durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom bis 20° quantitativ abscheiden. Eine Temperatur von 80° verhindert jede Fällung.

2. Die Induktionszeiten sind von 40° ab von einiger Dauer.

3. Man erzielt stets rote Niederschläge.

e) Fällungen aus 5n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 131. I = 5 Sekunden. Der gefällte Niederschlag besass orangerote Farbe (I. F. T. = G. 3m). Er war voluminös und filtrierte langsam. Das Filtrat erwies sich als antimonfrei.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 132 u. 133. I = 30 Sekunden. Es fiel ein zinnoberroter, voluminöser Niederschlag aus (I. F. T. = G. 1m 2m). Die Filtration verlief ziemlich rasch. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate gelösten Antimonmengen betrugen 0,9 mgr bezw. 1,3 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 134 u. 135. Etwa 6 Minuten nach dem Momente des Einleitens fiel ein zinnoberroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 1 l) aus. Er filtrierte ziemlich rasch. Im Filtrate waren 3,7 mgr bezw. 3,0 mgr Antimontetroxyd enthalten.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 136. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar. Im Einleitungsrohre bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 5n ist, lässt sich Antimon bei Verwendung rascher Schwefelwasserstoffströme nur bei 0° quantitativ fällen. Von 60° ab findet keine Fällung mehr statt.
2. Die Induktionszeiten sind unter den genannten Bedingungen von längerer Dauer.
3. Schwarze, kristallinische Niederschläge sind nicht zu erzielen.

f) Fällungen aus 6n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 137 u. 138. I = 3—4 Minuten. Nach dieser Zeit bildete sich ein zinnoberroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 1 l), welcher langsam filtrierte. Die im Filtrate enthaltenen Antimonmengen betrugen 1,5 mgr bezw. 1,1 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 139. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Im Einleitungsrohr bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Resultate.

1. Bei Anwendung eines raschen Schwefelwasserstoffstromes lässt sich Antimon aus $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 6n ist, in keinem Falle quantitativ ausfällen. Zimmertemperatur genügt, um eine Fällung zu verhindern.

2. Bei diesen Fällungen sind die Induktionszeiten von längerer Dauer.

3. Schwarze, kristallinische Niederschläge sind nicht zu erzielen.

g) Fällungen aus 7n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 140. Die Flüssigkeit blieb während der ganzen Einleitungsdauer vollkommen klar. Im Einleitungsrohr bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Tabelle III.

In dieser Tabelle sind die Resultate der Versuche 102—140 eingetragen.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v=100ccm; Sb = $^1/_{1000}$n; Stromstärke = 1 Liter pro Minute.

Konzentration bezüglich HCl	Fällungstemperatur: 0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	0	0	0
2n	0	0	0	0	Spur	0,5 0,4
3n	0	0	0	0,2 0,4	1,6 1,2	5,1
4n	0	0	0,3 0,4	3,2 2,4	5,1	5,1
5n	0	0,9 1,3	3,7 3,0	5,1	5,1	5,1
6n	1,5 1,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
7n	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1

Zunächst ist aus vorliegenden Versuchen ersichtlich, dass sich die erhaltenen Niederschläge bezüglich ihrer Färbung und ihrer Abhängigkeit von Säurekonzentration und Temperatur wie jene der in Tabelle I und Tabelle II ausgeführten Versuche verhalten.

Vergleicht man diese Tabelle mit Tabelle I (Seite 31), so sieht man, dass das Gebiet der quantitativen Fällungen beidesmal das gleiche ist. Das Gebiet, innerhalb dessen keine Fällungen eintreten, ist bei Tabelle III, infolge der geringeren Metallkonzentration, grösser. Was die dazwischen liegende Zone der unvollständigen Fällungen anbelangt, so sind die im Filtrate gebliebenen Antimonmengen bei Fällungen aus $^1/_{1000}$n Metalllösungen kleiner, als diejenigen bei Fällungen aus $^1/_{10}$n Lösungen. Auf diese Erscheinung werde ich später bei der Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit ausführlich zurückkommen. Die Induktionszeiten sind bei Fällungen aus $^1/_{1000}$n Lösungen von längerer Dauer als bei Fällungen aus $^1/_{10}$n Lösungen.

II. Stromstärke für Schwefelwasserstoff = 3 Blasen pro Sekunde = ca. 12—15 ccm pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 141. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m). Die Filtration verlief langsam. Das Filtrat erwies sich bei näherer Untersuchung als antimonfrei.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 142. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag aus (I. F. T. = G. 2m), welcher langsam filtrierte. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 143. I = 0. Der Niederschlag war orangerot und voluminös (I. F. T. = G. 2m). Die Filtration verlief mässig schnell. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 144. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot und voluminös (I. F. T. = G. 2m). Er filtrierte ziemlich schnell. Die Fällung war vollständig.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 145. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m) aus. Die Filtration verlief rasch. Die Fällung war quantitativ.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 146 u. 147. Etwa 30 Sekunden nach dem Beginne des Einleitens bildete sich zunächst ein orangeroter, voluminöser Niederschlag, der nach ca. einer halben Stunde in die schwarze, kristallinische Modifikation (I. F. T. = G. 31c) überging. An der Wand des Gefässes und im Einleitungsrohre bildeten sich rote Sulfidflecken. Die im Filtrate vorhandenen Antimonmengen betrugen 0,8 mgr bezw. 1,0 mgr Antimontetroxyd.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 1n ist, lässt sich Antimon durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom nur bis 80° quantitativ zur Abscheidung bringen.

2. Die Induktionszeiten sind bei diesen Fällungen null, nur bei Siedetemperatur von einiger Dauer.

3. Bis 80° erhält man rote, voluminöse Niederschläge, bei Siedetemperatur schwarze, kristallinische.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 148. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m). Die Filtration verlief langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 149. I = 0. Der erhaltene Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 2m 3m), voluminös und filtrierte mässig schnell. Das Filtrat war antimonfrei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 150. I = 0. Der Niederschlag war orangerot (I. F.T. = G. 2m 3m) und voluminös. Die Filtration verlief ziemlich schnell. Die Fällung war vollständig.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 151. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) aus, welcher rasch filtrierte. Das Filtrat war frei von Antimon.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 152 u. 153. I = 25—30 Sekunden. Der erhaltene Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 1m 2m), voluminös und filtrierte rasch. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrat gelöst gebliebenen Antimonmengen betrugen 0,4 mgr bezw. 0,5 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 154. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar.

Resultate.

1. Bei Verwendung langsamer Schwefelwasserstoffströme lässt sich Antimon aus einer $^1/_{1000}$n

Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 2n ist, bis 60° quantitativ abscheiden. Siedetemperatur genügt, um das gesamte Antimon in Lösung zu halten.

2. Bei 80° sind die Induktionszeiten von einiger Dauer.

3. Sämtliche unter genannten Bedingungen gewonnenen Niederschläge sind rot und voluminös.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 155. I = 0. Der erhaltene Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 2m 3m) und voluminös. Er filtrierte langsam, das Filtrat erwies sich als antimonfrei.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 156. I = 0. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m), welcher mässig schnell filtrierte. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 157. I = 10 Sekunden. Der Niederschlag besass eine orangerote Farbe (I. F. T. = G. 3m). Er war voluminös. Die Filtration verlief ziemlich rasch. Die Fällung war vollständig.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 158 u. 159. I = 30 Sekunden. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m) aus. Die Filtration verlief ziemlich rasch. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate gelösten Metallmengen betrugen 0,3 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 160 u. 161. Bald nach dem Beginne des Einleitens bildeten sich im Einleitungsrohre und an der Gefässwand Flecken von Sulfid.

Die Lösung blieb fast während der ganzen Versuchsdauer klar. Erst gegen Ende trübte sie sich schwach. Der entstandene Niederschlag betrug 0,2 mgr bezw. 0,4 mgr Antimontetroxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 162. Eine Fällung war nicht zu erzielen.

Resultate.

1. Bei Verwendung langsamer Schwefelwasserstoffströme lässt sich aus $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 3n ist, Antimon bis 40° quantitativ zur Abscheidung bringen. Bei Siedetemperatur sind keine Fällungen mehr zu erzielen.

2. Bis 40° sind die Induktionszeiten null.

3. Die erhaltenen Niederschläge sind rot und voluminös.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 163. I = 0. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) aus, welcher langsam filtrierte. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 164. I = 10 Sekunden. Es bildete sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 3m). Die Filtration verlief mässig schnell. Das Filtrat war antimonfrei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 165 u. 166. 6—7 Minuten nach dem Beginne des Einleitens bildete sich ein allmählich intensiv karminrot werdender Niederschlag (I. F. T. = G. 29k). Die Filtration verlief rasch. Die Fällung war unvollständig. Im Filtrate blieben 1,0 mgr bezw. 1,5 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 167 u. 168. Bald nach dem Beginne des Versuches bildeten sich im Einleitungs-

rohre und an der Gefässwand rote Sulfidflecken. Nach etwa einer halben Stunde wurde die bis dahin klar gebliebene Lösung etwas trüb. Diese Trübung vermehrte sich gegen Ende des Versuches nicht wesentlich. Der Niederschlag betrug 0,5 mgr bezw. 0,3 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 169. Eine Fällung war nicht zu erzielen.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 4n ist, lässt sich Antimon durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom bis Zimmertemperatur quantitativ fällen. Eine Temperatur von 80° genügt, um eine Fällung zu verhindern.

2. Die bei diesen Versuchen auftretenden Induktionszeiten sind bis 20° null.

3. Die erhaltenen Niederschläge sind rot und voluminös.

e) Fällungen aus 5n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 170. I = 30 Sekunden. Es fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 3n 4n) aus. Die Filtration verlief langsam. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 171 u. 172. I = 15 Minuten. Es fiel nach dieser Zeit ein intensiv karminrot werdender Niederschlag aus (I. F. T. = G. 29k 1). Die Filtration verlief mässig schnell. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate enthaltenen Antimonmengen betrugen 2,8 mgr bezw. 3,2 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 173 u. 174. Bald nach dem Beginne des Einleitens bildeten sich im Einleitungs-

rohre und an der Wand des Gefässes rote Sulfidflecken. Nach ca. 35 Minuten trübte sich die bis dahin klar gebliebene Lösung etwas. Diese Trübung vermehrte sich bis zum Ende des Versuches nicht wesentlich.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 175. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar.

Resultate.

1. Mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrome lässt sich Antimon aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Salzsäure 5n ist, nur bei 0° quantitativ abscheiden. Von 60° ab finden keine Fällungen mehr statt.
2. Bei diesen Fällungen treten zum Teile beträchtliche Induktionszeiten auf.
3. Die unter diesen Bedingungen gewonnenen Niederschläge sind rot und voluminös.

f) Fällungen aus 6n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 176 u. 177. I = 20 Minuten. Nach dieser Zeit bildete sich ein zinnoberroter, voluminöser Niederschlag (I. F. T. = G. 11). Die Filtration verlief langsam. Die Fällung war unvollständig. Die im Filtrate gebliebenen Metallmengen betrugen 3,9 mgr bezw. 3,2 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 178. Die Lösung blieb bis zum Ende des Versuches klar.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 6n ist, lässt sich Antimon durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom bei Zimmertemperatur nicht mehr fällen. Bei 0° ist nur eine unvollständige Fällung zu erzielen.

2. Die Induktionszeiten sind bei diesen Fällungen von beträchtlicher Dauer.
3. Die erhaltenen Niederschläge sind rot und voluminös.

g. Fällungen aus 7n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 20^0.

Versuch 179. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Die Bildung von Sulfidflecken war nicht zu beobachten.

Resultat.

Mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrom lässt sich Antimon aus einer $^1/_{1000}$n Antimonlösung, die bezüglich freier Säure 7n ist, bei keiner Temperatur zur Abscheidung bringen.

Tabelle IV.

In dieser Tabelle sind die Versuche 141—179 eingetragen.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v=100ccm; Sb = $^1/_{1000}$n; Stromstärke = 3 Blasen pro Sek.

Konzentration bezüglich HCl	Fällungstemperatur: 0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	0	0	0,8 1,0
2n	0	0	0	0	0,4 0,5	5,1
3n	0	0	0	0,3 0,3	4,9 4,7	5,1
4n	0	0	1,0 1,5	4,6 4,8	5,1	5,1
5n	0	2,8 3,2	5,1	5,1	5,1	5,1
6n	3,9 3,2	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
7n	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1

Vorliegende Versuche zeigen zunächst, dass sich die erhaltenen Niederschläge bezüglich ihrer Farbe und Abhängigkeit von Temperatur und Säurekonzentration wie jene, der in den vorigen Tabellen ausgeführten Versuche verhalten.

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Tabelle III (Seite 50) liefert im wesentlichen dasselbe Ergebnis, wie der Vergleich der Tabellen I und II (s. Seite 42). Bei Verwendung langsamer Schwefelwasserstoffströme sind die Fällungen durchwegs unvollständiger, wenn auch eine wesentliche Verschiebung der Grenzen, ausser bei Siedetemperatur, nicht eintritt. Ferner kann man wieder die auffallende Beobachtung machen, dass die Umwandlung der roten, amorphen Modifikation in die schwarze, kristallinische in einigen Fällen bei Verwendung langsamer Ströme leichter geschieht, als bei Anwendung rascher.

Die Induktionszeiten sind bei Fällungen mit langsamen Schwefelwasserstoffströmen von längerer Dauer als bei Anwendung rascher.

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Tabelle II (Seite 42) zeigt, ebenso wie der Vergleich der Tabellen I und III (s. Seite 51), dass das Gebiet der quantitativen Fällungen in beiden Fällen das gleiche ist. Das Gebiet, innerhalb dessen keine Fällungen zu erzielen sind, ist bei Fällungen aus $^1/_{1000}$n Metallösung naturgemäss grösser, wie bei jenen aus $^1/_{10}$n Lösung. Die im Filtrate gelöst gebliebenen korrespondierenden Antimonmengen sind bei Fällungen aus $^1/_{1000}$n Lösungen kleiner, wie bei solchen aus $^1/_{10}$n.

Die wesentlichsten Ergebnisse vorliegender Versuche über Fällungen des Antimons will ich im Folgenden kurz zusammenfassen:

1. Antimontrisulfid ist ein ziemlich schwer lösliches Sulfid. Es fällt aus 5n Salzsäurelösung bei 0^0 noch quantitativ aus.

2. Antimontrisulfid existiert in 2 Modifikationen, einer roten amorphen und einer schwarzen,

kristallinischen. Zwischen beiden liegen zahlreiche Übergangsstufen.

3. Die Stärke des Schwefelwasserstoffstromes übt bei Antimonsulfidfällungen einen grossen Einfluss aus. Vor allem sind die Fällungen mit raschen Strömen vollständiger, als jene mit langsamen. Auch auf die physikalische Beschaffenheit der Niederschläge, namentlich auf die Farbe, ist die Stärke des Schwefelwasserstoffstromes nicht ohne Einfluss.

4. Bei Antimonsulfidfällungen treten Induktionszeiten von längerer Dauer nur bei höheren Säurekonzentrationen auf.

Anhang.

Orientierende Versuche über Sulfidfällungen aus einer Antimonpentachloridlösung.

Da ausser Antimonlösungen, die das Metall in der dreiwertigen Form enthalten, in der Analyse auch solche, die fünfwertiges Metall enthalten, vorkommen können, so ist es gewiss nicht ohne Interesse, einige orientierende Versuche über Sulfidfällungen aus einer Antimonpentachloridlösung anzustellen, und zu prüfen, ob und eventuell in welcher Richtung und Grösse eine Verschiebung der Grenzen, wie sie in obigen 4 Tabellen angegeben sind, stattfindet.

200 ccm Antimonlösung wurden mit Chlor gesättigt und das überschüssige Chlor durch Kohlensäure verdrängt. Eine merkliche Volumänderung war bei diesem Oxydationsvorgange nicht zu beobachten. Zu den folgenden Versuchen wurden immer 10 ccm Lösung mittels Pipette abgemessen und mit der nötigen Menge Wasser und Salzsäure auf 100 ccm verdünnt. Da die Pentachloridlösung bezüglich freier Salzsäure ebenfalls 2,5n ist, gelten die bei den entsprechenden Fällungen aus einer

Trichloridlösung angewandten Wasser- und Säuremengen auch für die folgenden Versuche.

Bemerken will ich noch, dass sich die Antimonpentachloridlösung nach einigen Stunden schwach trübte. Auf diese Trübung, die zweifellos Oxychlorid darstellte, nahm ich weiter keine Rücksicht.

In den folgenden Versuchen ist der Verlauf der Grenze zwischen dem Gebiete der quantitativen und der Zone der unvollständigen Fällungen, wie er in Tabelle I (Seite 31) eingezeichnet ist, geprüft.

Stärke des Schwefelwasserstoffstromes = 1 Liter pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 180. I = 0. Der entstandene Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 2m) und voluminös. Die Filtration verlief rasch. Im Filtrate konnte kein Antimon nachgewiesen werden.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 181. I = 0. Die Fällungserscheinungen waren die gleichen wie vorher. Im Filtrate war eine Spur Antimon enthalten.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 182. I = 0. Der erhaltene, orangerote Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) filtrierte gut. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 183. Fällungserscheinungen wie vorher. Das Filtrat war antimonfrei.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 184. I = 0. Die Fällungserscheinungen waren die gleichen, wie die bei dem entsprechenden Versuch No. 12 mit einer Trichloridlösung. Der anfangs orangerote, voluminöse Niederschlag wandelte sich nach ca. 25 Minuten in die schwarze, kristallinische Modifikation um. Aus dem Filtrate wurden 0,9 mgr Antimontetroxyd erhalten.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 185. I = 0. Der Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 3m) und voluminös Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 186. I = 0. Es fiel ein orangeroter, gut filtrierender Niederschlag (I. F. T. = G. 3m) aus. Im Filtrat war eine Spur Antimon enthalten.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 187. I = 0. Zuerst fiel ein orangeroter, voluminöser Niederschlag aus, der nach ca. 30 Minuten chokoladebraun, später tiefbraun und sehr dicht wurde (I. F. T. = G. 33d). Die im Filtrate gelösten Antimonmengen betrugen 2,1 mgr Antimontetroxyd.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 188. I = 0. Es fiel ein sehr voluminöser, orangeroter Niederschlag (I. F. T. = G. 2m 3m) aus. Die Fällung war eine quantitative.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 189. I = 0. Der Niederschlag war orangerot (I. F. T. = G. 2m 3m) und volu-

minös. Aus dem Filtrate wurden 0,4 mgr Antimontetroxyd erhalten.

e) Fällungen aus 5n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 190. I = 10 Sekunden. Es fiel ein orangeroter, sehr voluminöser Niederschlag aus (I. F. T. = G. 11 2m). Die im Filtrate gelösten Metallmengen betrugen 0,3 mgr Antimontetroxyd.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 191. I = 15 Sekunden. Der entstandene Niederschlag war voluminös und orangerot (I. F. T. = G. 2m). Im Filtrate waren 2,6 mgr Antimontetroxyd enthalten.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass eine wesentliche Verschiebung der Grenze zwischen quantitativen und unvollständigen Fällungen, wie sie in Tabelle I eingetragen ist, bei Fällungen aus Pentachloridlösungen nicht stattfindet.

Untersuchungen über den Verlauf der Grenze zwischen der Zone der unvollständigen Fällungen und dem Gebiete, innerhalb dessen Fällungen überhaupt nicht zu erzielen sind, sind, wie einige von mir angestellte Versuche zeigten, infolge der starken Schwefelabscheidung, die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Pentachloridlösung stattfindet, mit Schwierigkeiten verbunden. Mit Rücksicht auf die beschränkte Zeit, die mir zur Verfügung stand, begnügte ich mich mit den vorliegenden Versuchen.

II. TEIL.

Über das Verhalten salzsaurer Zinnlösungen gegen Schwefelwasserstoff.

A. Fällungen aus $^1/_{10}$n Zinnlösung.

1. Schwefelwasserstoffstromstärke = 1 Liter pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Zum Auffüllen der 10 ccm Zinnlösung auf Marke 100 ccm sind 18 ccm 5n Salzsäure und 72 ccm Wasser nötig, damit die Lösung bezüglich freier Säure 1n ist.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 192 u. 193. Es fiel im Momente des Einleitens ein hellgelber Niederschlag von ausserordentlich schleimiger Beschaffenheit aus. Eine Filtration war unmöglich.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 194. I = 0. Auch in diesem Falle schied sich ein hellgelber, schleimiger Niederschlag aus, welcher anfangs trübe und ausserordentlich langsam filtrierte. Das Filtrat erwies sich als zinnfrei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 195. I = 0. Der erhaltene Niederschlag zeigte im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, wie diejenigen der beiden vorigen Ver-

suche. Die Filtration verlief langsam. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 196. I = 0. Fällungserscheinungen wie vorher. Die Filtration verlief etwas besser, als in den vorigen Versuchen. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 197. I = 5 Sekunden. Der grösste Teil des erhaltenen Niederschlages setzte sich zu Boden, während der Rest in der Lösung fein verteilt war. Die Filtration verlief rasch. Die Fällung war quantitativ.

Fällungen bei Siedetemperatur.

Versuch 198 u. 199. I = 2 Minuten. Es fiel ein gelber, leicht filtrierbarer Niederschlag von dichter Beschaffenheit aus. Im Filtrate waren 1,6 mgr bezw. 1,4 mgr Zinndioxyd enthalten.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 1n ist, lässt sich durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom Zinn bis 80° quantitativ abscheiden. Bei Siedetemperatur bleiben geringe Mengen in Lösung.

2. Die auftretenden Induktionszeiten sind bis 60° null, bei 80° von kurzer, bei Siedetemperatur von beträchtlicher Dauer.

3. Die erhaltenen Niederschläge sind bis 40° schleimig und schwer filtrierbar. Von 60° ab sind sie von wenig voluminöser, dichter Beschaffenheit und lassen sich leichter filtrieren.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Zum Auffüllen der 10 ccm Zinnlösung sind 38 ccm 5n Salzsäure und 52 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 200. I = 0. Der entstandene Niederschlag war von ausserordentlich schleimiger Beschaffenheit und filtrierte stets trüb.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 201. I = 0. Die Erscheinungen bei der Fällung waren die nämlichen wie vorher. Das Filtrat erwies sich als zinnfrei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 202. I = 0. Es fiel ein schleimiger Niederschlag aus, welcher anfangs trübe filtrierte. Die Filtration verlief rascher, wie in den beiden vorigen Fällen. Die Fällung war eine quantitative.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 203. I = 30 Sekunden. Der erhaltene Niederschlag zeigte dichte, pulverige Beschaffenheit. Die Filtration verlief mässig rasch. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 204 u. 205. I = 2—2¼ Minuten. Der gewonnene Niederschlag zeigte dichte Beschaffenheit. Die Filtration verlief rasch. Trübes Durchlaufen war nicht zu beobachten. Die im Filtrate gelösten Zinnmengen betrugen 18,4 mgr bezw. 17,2 mgr Zinndioxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 206 u. 207. Nach 10 Minuten trübte sich die Lösung. Bis Ende des Versuches hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet. Derselbe betrug 1,6 mgr bezw. 1,2 mgr Zinndioxyd.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 2n ist, lässt sich Zinn durch einen raschen Schwefelwasserstrom bis 60° quantitativ abscheiden. Bei Siedetemperatur ist nur noch eine geringe Fällung möglich.

2. Die Induktionszeiten sind bei diesen Fällungen von 60° ab von längerer Dauer.

3. Die erhaltenen Niederschläge sind bis 40° schleimig und schwer filtrierbar. Oberhalb dieser

Temperaturgrenze sind sie dicht und leichter zu filtrieren.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Zum Verdünnen der 10 ccm Zinnchloridlösung sind 58 ccm 5n Salzsäure und 32 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 208. I = 15 Sekunden. Es fiel ein schleimiger, anfangs trüb filtrierender Niederschlag aus. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 209. I = 1½ Minuten. Die Fällungserscheinungen waren dieselben wie beim vorigen Versuch. Im Filtrate konnte eine Spur Zinn nachgewiesen werden.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 210 u. 211. 4 Minuten nach dem Momente des Einleitens begann eine langsame Ausscheidung. Die Filtration verlief verhältnismässig rasch. Im Filtrate waren 13,3 mgr bezw. 12,7 mgr Zinndioxyd enthalten.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 212 u. 213. Nach 7—8 Minuten trübte sich die Lösung. Nach kurzer Zeit wurde die Ausscheidung stärker. Die Filtration verlief rasch. Die im Filtrate gelösten Zinnmengen betrugen 270,2 mgr bezw. 259,9 mgr Zinndioxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 214 u. 215. Nach ca. 15 Minuten war eine schwache Trübung der Lösung zu bemerken. Im Einleitungrohre und an den Wänden des Fällungsgefässes bildeten sich starke Sulfidflecken. Der Niederschlag betrug 0,9 mgr bezw. 1.1 mgr Zinndioxyd.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 216. Die Lösung blieb während

der ganzen Versuchsdauer klar. Im Einleitungsrohre bildete sich ein geringer Sulfidflecken.

Resultate.

1. Mit einem raschen Schwefelwasserstoffstrom lässt sich Zinn aus $^1/_{10}$n Chloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 3n ist, nur bei 0^0 quantitativ fällen. Bei Zimmertemperatur bleiben bereits Spuren von Zinn in Lösung. Siedetemperatur vermag das gesamte Metall in Lösung zu halten.

2. Die auftretenden Induktionszeiten sind zum Teil von beträchtlicher Dauer.

3. Die bei 0^0 und 20^0 erhaltenen Niederschläge sind schleimig und schwer filtrierbar. Mit steigender Temperatur nehmen sie dichte Beschaffenheit an und lassen sich leichter filtrieren.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Zum Verdünnen sind 78 ccm 5n Salzsäure und 12 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0^0.

Versuch 217. I = 5—6 Minuten. Nach dieser Zeit fiel ein schleimiger Niederschlag aus. Eine Filtration war nicht möglich. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das trübe Filtrat verstärkte sich, nach vorherigem teilweisem Neutralisieren mit Ammoniak, die Trübung sichtlich. Die Fällung ist demnach nicht quantitativ.

Fällungstemperatur = 20^0.

Versuch 218. Nach 5 Minuten bildete sich im Einleitungsrohre ein kleiner Sulfidflecken. Die Lösung selbst blieb während der Versuchsdauer klar.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 4n ist, lässt sich Zinn durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom auch bei 0^0 nicht mehr quantitativ fällen. Zimmertemperatur genügt bereits, um eine Fällung überhaupt zu verhindern.

2. Es treten bei diesen Fällungen beträchtliche Induktionszeiten auf.

3. Die erhaltenen Niederschläge sind schleimig und schwer filtrierbar.

e) Fällungen aus 5n Salzsäurelösung.

Zum Verdünnen sind 49 ccm 10n Salzsäure und 41 ccm Wasser nötig.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 219. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Im Einleitungsrohre bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Ergebnis.

Aus einer $^1/_{10}$n Zinnchloridlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 5n ist, lässt sich Zinn mit einem raschen Schwefelwasserstoffstrom bei keiner Temperatur zur Abscheidung bringen.

Tabelle V.

In dieser Tabelle sind die Resultate der Versuche 193—219 eingetragen.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v = 100ccm; Sn = $^1/_{10}$n; Stromstärke = 1 Liter pro Minute.

Konzentration bezüglich HCl	Fällungstemperatur: 0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	0	0	1,6 1,4
2n	0	0	0	Spur	18,4 17,2	378,1 377,7
3n	0	Spur	13,3 12,7	270,2 259,9	378,4 378 2	379,3
4n	Filtrat zinnhaltig	379,3	379,3	379,3	379,3	379,3
5n	379,3	379,3	379,3	379,3	379,3	379,3

Vorliegende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Fällung salzsaurer $^1/_{10}$n Zinnlösungen von Temperatur und Säurekonzentration deutlich. Das Gebiet, innerhalb dessen unvollständige Fällungen stattfinden, ist ziemlich beschränkt.

Die ausgeführten Versuche zeigen ferner, dass Zinnsulfid ein verhältnismässig leicht lösliches Sulfid ist. 4n Salzsäure von Zimmertemperatur verhindert bereits die Fällung vollständig. Bei Zinnsulfidfällungen sind z. T. beträchtliche Induktionszeiten zu beobachten. Bei niederer Temperatur fällt Zinnsulfid schleimig aus, und ist dann schwer filtrierbar. Mit steigender Temperatur nehmen die Niederschläge dichte, pulverige Beschaffenheit an und sind dann leichter zu filtrieren.

II. Stromstärke für Schwefelwasserstoff = 3 Blasen pro Sekunde = ca. 12—15 ccm pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 220. Es fiel ein gelber, ausserordentlich schleimiger Niederschlag aus. Eine Filtration war nicht möglich.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 221. I = 0. Die Fällungserscheinungen waren die gleichen wie vorher. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 222. I = 0. Der erhaltene Niederschlag war gelb und schleimig. Die Filtration verlief langsam. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 223 u. 224. I = 3 Sekunden. Der Niederschlag war weniger schleimig, wie in den vorigen Fällen. Die Filtration verlief auch wesent-

lich rascher. Im Filtrate konnte eine Spur Zinn nachgewiesen werden.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 225 u. 226. I = 10 Minuten. Nach diesem Zeitraume entstand eine Trübung, die sich allmählich verstärkte. Die Filtration verlief ziemlich rasch. Trübes Filtrieren war nicht zu beobachten. Im Filtrate konnten 234,8 mgr bezw. 221,5 mgr Zinndioxyd nachgewiesen werden.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 227. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Im Einleitungsrohre bildete sich sehr bald ein Sulfidflecken. Steigert man am Ende des Versuches die Schnelligkeit des Schwefelwasserstoffstromes auf 1 Liter pro Minute, so fällt nach ca. 20 Sekunden ein Niederschlag aus.

Resultate.

1. Mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrome lässt sich Zinn aus einer $^1/_{10}$n Chloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 1n ist, nur bis 40° quantitativ abscheiden. Siedetemperatur verhindert jede Fällung.

2. Die Induktionszeiten sind bis 60° null oder sehr kurz, bei 80° von beträchtlicher Dauer.

3. Die erhaltenen Niederschläge sind bei niedriger Temperatur schleimig und schwer filtrierbar. Mit steigender Temperatur nehmen sie dichtere Beschaffenheit an.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 228. I = 0. Es fiel ein gelber, schleimiger Niederschlag aus, welcher ausserordentlich langsam und trüb filtrierte.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 229. I = 1 Minute. Die Fällungserscheinungen waren die gleichen wie vor-

her. Die Filtration verlief langsam. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 230 u. 231. I = 1½ Minuten. Nach dieser Zeit entstand eine Trübung, die allmählich stärker wurde. Der Niederschlag filtrierte bald klar und ziemlich schnell. Im Filtrat waren 122,4 mgr bezw. 129,3 mgr Zinndioxyd enthalten.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 232 u. 233. Die Filtration des entstandenen dichten Niederschlages verlief ziemlich rasch. Trübes Filtrieren war nicht zu bemerken. Im Filtrat befanden sich 316,4 mgr bezw. 309,1 mgr Zinndioxyd.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 234. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Im Einleitungsrohre und an der Gefässwand bildeten sich Sulfidflecken. Steigert man am Ende des Versuches die Stärke des Schwefelwasserstoffstromes auf einen Liter pro Minute, so fällt in kurzer Zeit ein Niederschlag aus.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{10}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 2n ist, lässt sich Zinn durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom bei Zimmertemperatur quantitativ abscheiden. Eine Temperatur von 80° genügt, um das gesamte Metall in Lösung zu halten.

2) Von 20° ab treten grosse Induktionszeiten auf.

3. Die bei 0° und 20° erhaltenen Niederschläge sind schleimig, die bei höherer Temperatur gewonnenen dicht und dementsprechend leichter zu filtrieren.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 235 u. 236. I = 3—4 Minuten.

Nach dieser Zeit trübte sich die Lösung. Der gefällte Niederschlag war schleimig. Die Filtration verlief langsam. Im Filtrate waren 33,4 mgr bezw. 31,7 mgr Zinndioxyd enthalten.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 237 u. 238. Im Einleitungsrohre bildete sich bald ein Sulfidflecken. Nach 20—25 Minuten begann eine deutliche Ausscheidung. Die Filtration verlief glatt. Die im Filtrate gelösten Zinnmengen betrugen 221,9 mgr bezw. 232,7 mgr Zinndioxyd.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 239 u. 240. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar. Im Einleitungsrohre bildete sich ein Sulfidflecken. Steigert man am Ende des Versuches die Stärke des Schwefelwasserstoffstromes auf einen Liter pro Minute, so fällt in wenigen Minuten ein starker Niederschlag aus.

Resultate.

1. Mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrom lässt sich aus einer $^1/_{10}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 3n ist, Zinn bei keiner Temperatur quantitativ fällen. Von 40° ab findet keine Fällung mehr statt.

2. Es treten bei diesen Versuchen grosse Induktionszeiten auf.

3. Die bei 0° erhaltenen Niederschläge sind schleimig und filtrieren langsam, die bei 20° gefällten, filtrieren gut.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 241. Eine Fällung war nicht zu erzielen. Eine Steigerung der Stromstärke am Ende des Versuches bewirkte binnen weniger Minuten das Ausfallen eines Niederschlages.

Ergebnis.

Aus einer $^1/_{10}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 4n ist, lässt sich Zinn durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom auch bei 0° nicht zur Abscheidung bringen.

Tabelle VI.

Eingetragen sind die Resultate der Versuche 220—241.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v=100ccm; Sn = $^1/_{10}$n; Stromstärke = 3 Blasen pro Sekunde = ca. 12—15 ccm pro Minute.

Fällungstemperatur:

Konzentration bezüglich HCl	0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	Spur	234,8 221,5	379,3
2n	0	0	122,4 129,3	316,4 309,1	379,3	379,3
3n	33,4 31,7	221,9 232,7	379,3	379,3	379,3	379,3
4n	379,3	379,3	379,3	379,3	379,3	379,3

Die Ergebnisse dieser Versuche sind im Wesentlichen die gleichen, wie diejenigen, die sich aus den zu Tabelle V gehörigen ergaben: Zinnsulfid ist ein ziemlich leichtlösliches Sulfid. Bei seinen Fällungen treten beträchtliche Induktionszeiten auf. Bei niederer Temperatur fällt es schleimig, bei höherer dagegen dicht aus.

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Tabelle V zeigt, dass sich Zinn durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom aus seinen Salzlösungen viel vollständiger zur Abscheidung bringen lässt, als bei Verwendung langsamer Ströme. Dieser Unterschied ist bei den Zinnfällungen im Verhältnis zu den Antimonfällungen sehr auffallend und kann bis zu 300 mgr Zinndioxyd betragen.

Endlich sind bei Verwendung langsamer Ströme die Induktionszeiten von bedeutend längerer Dauer als bei Anwendung rascher.

B Fällungen aus $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung.

10 ccm der 1n Zinnchloridlösung wurden mittels Pipette abgemessen und in einem Litermesskolben auf 1000 ccm verdünnt. Zum Auffüllen wurde 1n Salzsäure verwendet.

I. Stromstärke für Schwefelwasserstoff = 1 Liter pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 242. I = 15 Sekunden. Die Abscheidung des Niederschlages ging langsam vor sich. Die Fällung war eine quantitative.*)

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 243. I = 30 Sekunden. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 244. I = 1 Minute. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 245. I = 1½ Minuten. Die Fällung war vollständig.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 246. I = 2½ Minuten. Im Filtrate konnte kein Zinn nachgewiesen werden.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 247. Eine Fällung war nicht zu erzielen.

*) Die Filtration dieser geringen Niederschläge ging stets rasch von statten.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 1n ist, lässt sich Zinn durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom bis 80° quantitativ zur Abscheidung bringen. Bei Siedetemperatur ist keine Fällung zu erzielen.

2. Bei diesen Fällungen treten Induktionszeiten von beträchtlicher Dauer auf.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 248. I = 1½ Minuten. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 249. I = 4 Minuten. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 40°

Versuch 250. I = 7 Minuten. Die Fällung war eine vollständige.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 251. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar. An der Wand des Gefässes bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Resultate.

1. Zinn lässt sich durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom aus einer $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure zweifach normal ist, bis 40° quantitativ fällen. Von 60° ab ist keine Fällung mehr zu erzielen.

2. Bei diesen Fällungen treten beträchtliche Induktionszeiten auf.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 252. Etwa 12 Minuten nach dem Beginne des Einleitens trübte sich die Lösung.

Nach einiger Zeit verstärkte sich der Niederschlag merklich. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 253. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer klar.

Resultate.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 3n ist, lässt sich Zinn durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom bei 0° quantitativ fällen. Zimmertemperatur genügt bereits, um das gesamte Zinn in Lösung zu halten.

2. Bei diesen Fällungen treten grosse Induktionszeiten auf.

d) Fällungen aus 4n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 254. Eine Fällung war nicht zu erzielen.

Resultat.

Aus einer $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 4n ist, lässt sich Zinn durch einen raschen Schwefelwasserstoffstrom auch bei 0° nicht mehr abscheiden.

Tabelle VII.

In dieser Tabelle sind die Resultate der Versuche 242—254 eingetragen.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v=100ccm; Sn = $^1/_{1000}$n; Stromstärke = 1 Liter pro Minute.

Konzentration bezüglich HCl	Fällungstemperatur: 0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	0	0	3,8
2n	0	0	0	3,8	3,8	3,8
3n	0	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
4n	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8

An dieser Tabelle fällt zunächst auf, dass eine Zone, innerhalb welcher unvollständige Fällungen eintreten, fehlt. Angenommen, bei unvollständigen Fällungen hängen die im Filtrate gelöst gebliebenen Metallmengen nur von dem Löslichkeitsvermögen der Säure ab, so müsste nach Tabelle V in Tabelle VII auch in folgenden Fällen eine Fällung zu erzielen sein: 1n und 100°; 2n und 60°; 3n und 20°; 3n und 40°; eventuell 4n und 0°. Da dies aber nicht der Fall ist, scheinen ausser dem Löslichkeitsvermögen der Säure noch andere Faktoren bei Zinnfällungen mitzuspielen. Auf diese Erscheinung, die in direktem Gegensatz zu den bei den Antimonfällungen gemachten Wahrnehmungen steht, werde ich am Schluss dieser Arbeit bei der Zusammenfassung der Ergebnisse nochmals ausführlich zurückgreifen.

II. Stromstärke für Schwefelwasserstoff = 3 Blasen pro Sekunde = 12—15 ccm pro Minute.

a) Fällungen aus 1n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 255. I = 4 Minuten. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 256. I = 8 Minuten. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 257. I = 15 Minuten. Die Fällung war vollständig.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 258. I = 20 Minuten. Auch in diesem Falle konnte im Filtrat kein Zinn nachgewiesen werden.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 259. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer klar. Im Einleitungsrohr bildete sich ein kleiner Sulfidflecken.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 1n ist, lässt sich Zinn durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom bis 60° quantitativ zur Abscheidung bringen. Eine Temperatur von 80° genügt, um das gesamte Metall in Lösung zu halten.

2. Bei diesen Fällungen treten Induktionszeiten von ausserordentlicher Dauer auf.

b) Fällungen aus 2n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 260. I = 15 Minuten. Das Filtrat war zinnfrei.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 261. I = 30 Minuten. Die Fällung war quantitativ.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 262. Eine Fällung war nicht zu erzielen.

Ergebnisse.

1. Aus einer $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung, die in Bezug auf freie Salzsäure 2n ist, lässt sich Zinn durch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom bis 20° quantitativ fällen. Von 40° ab ist keine Fällung mehr möglich.

2. Die auftretenden Induktionszeiten sind von ausserordentlicher Dauer.

c) Fällungen aus 3n Salzsäurelösung.

Fällungstemperatur = 0°.

Versuch 263. Die Lösung blieb während der ganzen Versuchsdauer vollkommen klar.

Resultat.

Mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrom lässt sich Zinn aus einer $^1/_{1000}$n Zinnchloridlösung, die bezüglich freier Salzsäure 3n ist, auch bei 0° nicht mehr abscheiden.

Tabelle VIII.

In dieser Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche 255—263 eingetragen.

Konstant blieben: Fällungsvolumen v=100ccm; Sn = $^1/_{1000}$n; Stromstärke = 3 Blasen pro Sekunde = 12—15 ccm pro Minute.

Fällungstemperatur:

Konzentration bezüglich HCl	0°	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
1n	0	0	0	0	3,8	3,8
2n	0	0	3,8	3,8	3,8	3,8
3n	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8

Wie bei der vorigen Tabelle, so fällt auch an dieser das Fehlen eines Gebietes, innerhalb dessen unvollständige Fällung stattfindet, auf.

Ein Vergleich beider Tabellen zeigt, dass bei Verwendung rascher Schwefelwasserstoffströme die Zinnsulfidfällungen quantitativer verlaufen, als bei Anwendung langsamer. Die Induktionszeiten sind bei Fällungen mit langsamen Strömen von beträchtlich längerer Dauer als bei solchen mit raschen Strömen. Ein unverhältnismässiges Anwachsen der Induktionszeiten wird auch durch Verdünnung der Metallsalzlösung veranlasst, wie ein Vergleich der vorstehenden Versuche mit jenen zu Tabelle VI gehörigen, lehrt.

Die wesentlichsten Ergebnisse der vorliegenden Versuche über die Fällungen des Zinnsulfides aus salzsauren Lösungen seien nochmals kurz zusammengefasst:

1. Zinnsulfid ist ein ziemlich leicht lösliches Sulfid und unterscheidet sich hierin wesentlich vom Antimonsulfid.

2. Bei Zinnsulfidfällungen treten zum Unterschied von Antimonfällungen zum Teil beträchtliche Induktionszeiten auf.

3. Bei niederer Temperatur fällt Zinnsulfid schleimig aus und lässt sich schwierig filtrieren. Mit steigender Temperatur nimmt es dichte Beschaffenheit an. Zugleich erhöht sich seine Filtrationsfähigkeit.

4. Der bereits bei Antimonfällungen konstatierte grosse Einfluss, den die Stärke des angewandten Schwefelwasserstoffstromes auf das Fällungsergebnis ausübt, macht sich bei Zinnsulfidfällungen in geradezu auffallender Weise bemerkbar.

5. Die Zinnsulfidfällungen verlaufen in konzentrierteren Lösungen quantitativer, als in verdünnten. Wie bereits erwähnt, steht diese Erscheinung in direktem Gegensatze zu den bei den Antimonfällungen gemachten Wahrnehmungen.

III. TEIL.

Trennungen von Antimon und Zinn auf Grund der gewonnenen Ergebnisse.

Ein Vergleich der durch vorliegende Untersuchungen erhaltenen Tabellen zeigt, dass für eine Trennung der beiden Metalle durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung folgende Möglichkeiten in Betracht kommen:

1. Eine Trennung aus 3n Salzsäurelösung bei 40° und bei Verwendung eines langsamen Schwefelwasserstoffstromes.
2. Eine Trennung aus 4n Salzsäurelösung bei 20°.
3. Eine Trennung aus 5n Salzsäurelösung bei 0°.

Während im ersten Falle die Verwendung eines langsamen Schwefelwasserstoffstromes unbedingte Voraussetzung ist, ist für die beiden anderen Fälle auch die Verwendung rascher Ströme zulässig.

Panajotow, dessen Arbeit bereits in der Einleitung erwähnt wurde, trennt die beiden Metalle in einer bezüglich freier Salzsäure 15% igen Lösung bei 20°. Eine 15% ige Salzsäure ist, in das Normalsystem umgerechnet, 4,16n. Die von Panajotow angegebene Trennung entspricht demnach fast genau der zweiten von oben genannten Trennungsmöglichkeiten.

I. Trennungen aus 3n Salzsäurelösung:

Wie bereits erwähnt, ist die Verwendung eines langsamen Schwefelwasserstoffstromes unbedingt notwendig, besonders bei Anwesenheit grösserer Zinnmengen.

Die Trennungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

Antimon- und Zinnlösungen (Gesamtvolumen = 10 ccm) wurden mittels Pipette abgemessen, gewogen und gemischt. Diese Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt und zwar mit soviel Salzsäure und Wasser, als nötig sind, um die Lösung bezüglich freier Säure 3n zu machen. Die Lösung wurde nun auf 60° erwärmt und etwa ½ Stunde lang ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Das Ausfällen des Antimons bei höherer Temperatur, als der nach den Tabellen notwendigen, bringt zwei wesentliche Vorteile. Erstens kann es nur von Vorteil sein, den grössten Teil des Antimons bei einer Temperatur auszufällen, die von derjenigen, bei welcher Zinn ebenfalls auszufällen beginnt, möglichst weit entfernt ist. Zweitens sind die bei höherer Temperatur erhaltenen Niederschläge dichter, als die bei niedrigerer Temperatur gewonnenen und lassen sich leichter filtrieren und auswaschen. Nach halbstündigem Einleiten wurde auf 40° abgekühlt und dasselbe noch 20—30 Minuten fortgesetzt. Die erhaltenen Niederschläge waren orangerot, grobflockig und setzten sich leicht zu Boden. Nach beendigter Fällung wurde rasch durch ein Papierfilter filtriert, das vor dem Filtrieren mit dem Waschwasser (3n Salzsäure von 40°, mit Schwefelwasserstoff gesättigt) befeuchtet wurde.

Es ist unbedingt erforderlich, einen guten Trichter zu verwenden, damit die Filtration rasch vor sich geht, da langsames Filtrieren und damit verbundene Abkühlung unter 40° die Gefahr einer Zinnausscheidung in sich birgt. Dies gilt besonders bei Anwesenheit grösserer Zinnmengen.

Der Niederschlag wurde mit der Waschflüssigkeit, die konstant auf 40° zu halten ist, bis zum Verschwinden der Zinnreaktion ausgewaschen. Zur Prüfung auf letzteres wurde eine grössere Menge Waschflüssigkeit durch Zugabe von Ammoniak bezüglich freier Säure 1n gemacht, und längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Antimonsulfidniederschlag wurde mit $^1/_{10}$n Ammoniumnitratlösung bis zum Verschwinden der Chlor-

reaktion ausgewaschen, und wie früher angegeben, verarbeitet. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden, um eine Abschätzung ihres Volumens zu ermöglichen, in Gefässen, die mit Marken bei 100 ccm, 200 ccm, 300 ccm und 400 ccm versehen wurden, aufgefangen. Sie wurden gemeinsam verarbeitet, indem sie durch Zugabe der berechneten Ammoniakmenge in Bezug auf freie Salzsäure 1n gemacht wurden. In üblicher Weise wurde das Zinn als Sulfid abgeschieden und als Dioxyd bestimmt.

Beleganalysen.

8 Teile Antimon, 2 Teile Zinn.

Versuch 264.

abgewogen:	8,7910 gr Antimontrichloridlösung .	= 0,4099 gr Sb_2O_4
	2,1177 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,0755 gr Sn O_2
gefunden:		0,4087 gr Sb_2O_4
		0,0752 gr Sn O_2

Versuch 265.

abgewogen:	8,7219 gr Antimontrichloridlösung .	= 0,4068 gr Sb_2O_4
	2,1114 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,0753 gr Sn O_2
gefunden:		0,4059 gr Sb_2O_4
		0,0750 gr Sn O^2

6 Teile Antimon, 4 Teile Zinn.

Versuch 266.

abgewogen:	6,5723 gr Antimontrichloridlösung .	= 0,3066 gr Sb_2O_4
	4,2981 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,1533 gr Sn O_2
gefunden:		0,3061 gr Sb_2O_4
		0,1534 gr Sn O_2

Versuch 267.

abgewogen:	6,5617 gr Antimontrichloridlösung .	= 0,3061 gr Sb_2O_4
	4,3192 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,1540 gr Sn O_2

gefunden: 0,3054 gr Sb_2O_4
0,1541 gr $Sn\ O_2$

4 Teile Antimon, 6 Teile Zinn.

Versuch 268.

abgewogen: 4,3828 gr Antimontrichloridlösung . = 0,2045 gr Sb_2O_4
6,4230 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,2290 gr $Sn\ O_2$
gefunden: 0,2041 gr Sb_2O_4
0,2285 gr $Sn\ O_2$

Versuch 269.

abgewogen: 4,3792 gr Antimontrichloridlösung . = 0,2043 gr Sb_2O_4
6,4174 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,2289 gr $Sn\ O_2$
gefunden: 0,2040 gr Sb_2O_4
0,2283 gr $Sn\ O_2$

2 Teile Antimon, 8 Teile Zinn.

Versuch 270.

abgewogen: 2,2210 gr Antimontrichloridlösung . = 0,1036 gr Sb_2O_4
8,5070 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,3034 gr $Sn\ O_2$
gefunden: 0,1037 gr Sb_2O_4
0,3029 gr $Sn\ O_2$

Versuch 271.

abgewogen: 2,2109 gr Antimontrichloridlösung . = 0,1031 gr Sb_2O_4
8,5014 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,3032 gr $Sn\ O_2$
gefunden: 0,1030 gr Sb_2O_4
0,3027 gr $Sn\ O_2$

II. Trennungen aus 4n Salzsäurelösung.

Die Versuche wurden im Wesentlichen wie die vorhergehenden durchgeführt. Verschiedene Antimon- und Zinnmengen wurden abgewogen, gemischt und die Lösung bezüglich freier Säure 4n, bezüglich der vorhandenen Metalle $^1/_{10}$n gemacht. Die Lösung wurde auf 60^0 erhitzt und 15 Minuten

lang ein mässig rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Der entstandene Niederschlag war anfangs orangerot, später zinnoberrot. Hierauf wurde mit kaltem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und etwa 15—20 Minuten lang ein langsamer*) Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Der Niederschlag wurde bald grobflockig und setzte sich leicht zu Boden. Die Filtration verlief glatt.

In der Regel ist das Filtrat vollkommen klar. Sollten die ersten Kubikzentimeter trübe sein, so werden sie zurückgegossen. Die weitere Verarbeitung erfolgt nach oben mitgeteilten Angaben. Zu erwähnen ist noch, dass sich bei einigen Versuchen das Filtrat infolge Schwefelausscheidung trübte. Zum Auswaschen des Antimonsulfidniederschlages genügten in der Regel 150 ccm Waschflüssigkeit.

Beleganalysen.

8 Teile Antimon, 2 Teile Zinn.

Versuch 272.

abgewogen:	8,9722 gr Antimontrichloridlösung .	= 0,4185 gr Sb_2O_4
	2,0771 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,0741 gr $Sn\,O_2$
gefunden:		0,4171 gr Sb_2O_4
		0,0742 gr $Sn\,O_2$

Versuch 273.

abgewogen:	8,8088 gr Antimontrichloridlösung .	= 0,4110 gr Sb_2O_4
	2,1496 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,0766 gr $Sn\,O_2$
gefunden:		0,4102 gr Sb_2O_4
		0,0761 gr $Sn\,O_2$

6 Teile Antimon, 4 Teile Zinn.

Versuch 274.

abgewogen:	6,5212 gr Antimontrichloridlösung .	= 0,3042 gr Sb_2O_4
	4,3002 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,1533 gr $Sn\,O_2$

*) Vortmann und Metzl haben bereits auf den Einfluss der Stärke des Schwefelwasserstoffstromes hingewiesen.

gefunden: 0,3038 gr Sb_2O_4
0,1533 gr SnO_2

Versuch 275.

abgewogen: 6.5190 gr Antimontrichloridlösung . = 0,3041 gr Sb_2O_4
4.2991 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,1533 gr SnO_2
gefunden: 0,3039 gr Sb_2O_4
0,1531 gr SnO_2

4 Teile Antimon, 6 Teile Zinn.

Versuch 276.

abgewogen: 4,3854 gr Antimontrichloridlösung . = 0,2046 gr Sb_2O_4
6,4125 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,2287 gr SnO_2
gefunden: 0,2041 gr Sb_2O_4
0,2284 gr SnO_2

Versuch 277.

abgewogen: 4,3812 gr Antimontrichloridlösung . = 0,2043 gr Sb_2O_4
6,3795 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,2275 gr SnO_2
gefunden: 0,2044 gr Sb_2O_4
0,2268 gr SnO_2

2 Teile Antimon, 8 Teile Zinn.

Versuch 278.

abgewogen: 2,2244 gr Antimontrichloridlösung . = 0,1038 gr Sb_2O_4
8,6421 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,3082 gr SnO_2
gefunden: 0,1036 gr Sb_2O_4
0,3080 gr SnO^2

Versuch 279.

abgewogen: 2,2522 gr Antimontrichloridlösung . = 0,1051 gr Sb_2O_4
8,5258 gr Zinnchloridlösung . . . = 0,3040 gr SnO_2
gefunden: 0,1054 gr Sb_2O_4
0,3034 gr SnO_2

III. Trennungen aus 5n Salzsäurelösung.

Die Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie die vorigen. Die Lösung wurde auf 60° erhitzt und ein mässig rascher Schwefelwasserstrom ca. 15 Minuten lang eingeleitet. Der entstandene Niederschlag war sehr dicht und karminrot. Dann wurde abgekühlt, zuerst mittels Wasser, hierauf durch Eis. Das Einleiten bei 0° wird etwa 15—20 Minuten lang fortgesetzt. Dabei ist ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom anzuwenden. Die Filtration wurde bei 0° vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde ein Erlenmeyerkolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Öffnung der Trichter reichte, während durch die andere ein entsprechend gebogenes Rohr führte, das am Trichterrand endigte. Der ganze Apparat wurde in eine Eiskühlung eingebaut, so dass letztere fast bis zum Trichterrande reichte. Die Filtration verlief rasch und ohne irgendwelche Komplikationen. Zum Auswaschen diente eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte 5n Salzsäure von 0°. Die weitere Verarbeitung des Antimonsulfidniederschlages, sowie die Bestimmung des Zinns erfolgte in üblicher Weise.

Da dieses Trennungsverfahren infolge der unbequemen Manipulationen, wie sie das Arbeiten bei Eiskühlung mit sich bringt, im Laboratorium kaum Anwendung finden dürfte, beschränkte ich mich auf die Ausführung eines Versuches.

5 Teile Antimon, 5 Teile Zinn.

Versuch 280.

abgewogen:	5,5220 gr Antimontrichloridlösung ..	=0,2575 gr Sb_2O_4
	5,4089 gr Zinnchloridlösung . . .	= 0,1929 gr $Sn\,O_2$
gefunden:		0,2568 gr Sb_2O_4
		0,1923 gr $Sn\,O_2$

Uebersicht der Resultate der vorliegenden Trennungen.

(bezogen auf je 10 ccm Lösungsgemisch.)

Die Werte, die in folgender Tabelle eingetragen sind, sind auf wirkliche Normallösungen reduziert. (Vgl. Z. anorg. Ch. 34.394. 1903). Sie werden durch Berechnung des Ausdruckes $a \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot \frac{1}{i}$ erhalten. a ist das experimentell gefundene Gewicht der Wägungsformen (Sb_2O_4, SnO_2); f_1 der Reduktionsfaktor auf die dem jeweiligen Mischungsverhältnis entsprechende Anzahl von Kubikcentimetern; f_2 der Reduktionsquotient für die Umrechnung in Metallwerte; i der Index der betreffenden Lösung. Zur Erläuterung diene Versuch 280. 5,5220 gr Antimontrichloridlösung (s = 1.10275, i = 1,0152 lieferten 256,8 mgr Sb_2O_4. Der gesuchte direkte Vergleichswert beträgt dann

$$256{,}8 \cdot \frac{5}{5{,}5220} \cdot 1{,}10275 \cdot \frac{240}{304} \cdot \frac{1}{1{,}0152} = 199{,}4.$$

In diesem Ausdruck ist der eine Teilausdruck $\frac{240}{304} \cdot \frac{1}{1{,}0152} \cdot 1.10275$ konstant, während der andere $256{,}8 \cdot \frac{5}{5{,}5220}$ von dem jeweiligen Gewicht der Lösung und dem der zur Wägung gebrachten Substanz abhängig ist.

Der konstante Faktor beträgt:

für die Antimonlösung $f = \frac{240}{304} \cdot \frac{1{,}10275}{1{,}0152} = 0{,}85760$

für die Zinnlösung $f = \frac{119}{151} \cdot \frac{1{,}0635}{1{,}0047} = 0{,}83414.$

Trennungen aus 3n Salzsäure.

Mischungsverhältnis in Äquival.	Versuch Nr.	Sn			Sb		
		angewandt mg	gefunden mg	Diff. mg	angewandt mg	gefunden mg	Diff. mg
1 : 4	264	59,5	59,3	−0,2	320,0	319,1	−0,9
	265	59,5	59,3	−0,2	320,0	319,4	−0,6
2 : 3	266	119,0	119,1	+0,1	240,0	239,5	−0,5
	267	119,0	119,1	+0,1	240,0	239,4	−0,6
3 : 2	268	178,5	178,1	−0,4	160,0	159,6	−0,4
	269	178,5	178,0	−0,5	160,0	159,7	−0,3
4 : 1	270	238,0	237,6	−0,4	80,0	80,1	+0,1
	271	238,0	237,6	−0,4	80,0	79,9	−0,1

Trennungen aus 4n Salzsäure.

Mischungsverhältnis in Äquival.	Versuch Nr.	Sn			Sb		
		angewandt mg	gefunden mg	Diff. mg	angewandt mg	gefunden mg	Diff. mg
1 : 4	272	59,5	59,6	+0,1	320,0	319,0	−1,0
	273	59,5	59,1	−0,4	320,0	319,4	−0,6
2 : 3	274	119,0	119,0	0	240,0	239,6	−0 4
	275	119,0	118,8	−0,2	240,0	239,8	−0,2
3 : 2	276	178,5	178,2	−0,3	160,0	159,6	−0,4
	277	178,5	177,9	−0,6	160,0	160,1	+0,1
4 : 1	278	238,0	237,8	−0,2	80,0	79,8	−0,2
	279	238,0	237,5	−0,5	80,0	80,3	+0,3

Trennungen aus 5n Salzsäure.

Mischungsverhältnis in Äquival.	Versuch Nr.	Sn			Sb		
		angewandt mg	gefunden mg	Diff. mg	angewandt mg	gefunden mg	Diff. mg
5 : 5	280	148,7	148,2	−0,5	200,0	199,4	−0,6

Wie aus vorstehenden Tabellen ersichtlich, liefern die durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung durchgeführten Trennungen durchwegs

zufriedenstellende Resultate. Von den drei Trennungsverfahren gebührt demjenigen aus 4n Salzsäurelösung ohne Zweifel der Vorzug. Die Trennung aus 5n Säure ist infolge der Verwendung von Eis unbequem, obwohl zu bemerken ist, dass der auf diese Weise erhaltene Antimonsulfidniederschlag infolge seiner ausserordentlich dichten Beschaffenheit in kürzester Zeit zinn- und chlorfrei auszuwaschen ist. Bei der Trennung aus 3n Salzsäure besteht immerhin die Gefahr nachträglicher Zinnausscheidung während des Filtrierens, besonders bei Verwendung schlechter Trichter. Auch erfordert das Auswaschen des so erhaltenen Antimonsulfidniederschlages grössere Quantitäten Waschflüssigkeit als das, bei den aus 4n Salzsäure gewonnenen. Zudem ist bei diesem Verfahren die Waschflüssigkeit constant auf 40^0 zu erhalten, während bei den Trennungen aus 4n Säure alle Operationen bei Zimmertemperatur ausgeführt werden können.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Als wesentlichste Resultate dieser Arbeit möchte ich die folgenden bezeichnen:

1. Die Ermittelung der Abhängigkeit der Fällung salzsaurer Antimon- und Zinnlösungen von den verschiedenen Fällungsbedingungen (Metallconcentration, Säureconcentration, Temperatur, und Stärke des Schwefelwasserstoffstromes). Die hiebei gewonnenen Daten sind in den Tabellen I bis VIII übersichtlich zusammengefasst.

2. Ein Blick auf die genannten Tabellen lässt ohne Weiteres erkennen, dass in dem Verhalten der genannten Metallsalzlösungen gegenüber Schwefelwasserstoff sehr wesentliche Unterschiede bestehen, insbesondere, dass Zinnsalzlösungen viel schwieriger fällbar sind, als Antimonsalzlösungen, und dass sich durch geeignete Wahl der Salzsäureconcentration und Temperatur Verhältnisse schaffen lassen, bei denen eine quantitative Trennung beider Metalle möglich ist.

3. Von besonderer Wichtigkeit scheinen mir meine Beobachtungen bezüglich der Stärke des Schwefelwasserstoffstromes auf das Fällungsergebnis zu sein. Es geht dies schon daraus hervor, dass Fälle existieren, in denen man durch einfache Aenderung der Stromstärke des Schwefelwasserstoffes entweder vollständige Fällung oder vollständiges Gelöstbleiben bewirken kann. (Vgl. Versuch 246 und 259; Versuch 250 und 262. Versuch 252 und 263. Siehe ferner Versuche 75; 227; 234; 239; 241.) Augenscheinlich hat die Nichtbeachtung dieser Bedingung die widersprechenden Beurteilungen so mancher Methode verschuldet. Die Unterschiede im Fällungsergebnis treten ganz besonders bei den Fällungen des Zinnsulfides hervor, wo sie

durch die einfache Aenderung der Stromstärke bis zu 300 mgr. betragen können. (Vgl. Tabelle V Seite 69 und Tabelle VI Seite 74.)

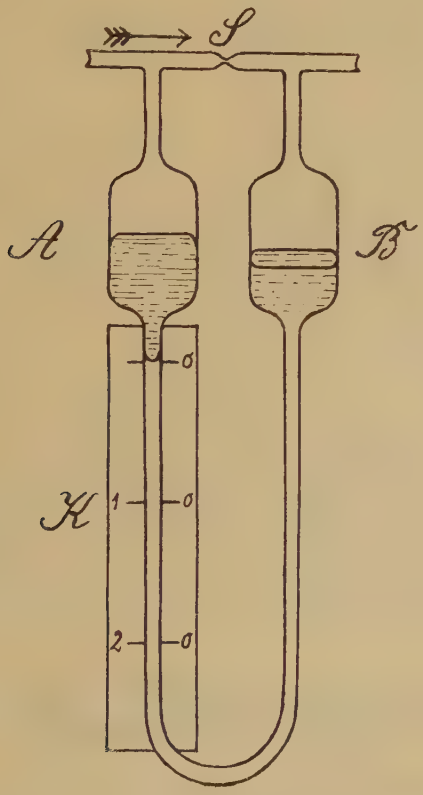
4. Zu interessanten Beobachtungen führt auch die Variation der Metallconcentration. Es zeigte sich bei den Antimonfällungen die eigentümliche Erscheinung, dass die Fällungen bei verdünnteren Lösungen vollständiger verlaufen, als bei concentrierteren Lösungen, unter gleichen Bedingungen, insbesondere gleicher Stärke des Schwefelwasserstoffstromes. Diese Erscheinung lässt sich aus den Unterschieden in den Concentrationen der reagierenden Stoffe erklären. Bei gleichbleibender Schwefelwasserstoffconcentration, wie sie vorausgesetzt wird, ist der Ueberschuss desselben bei verdünnteren Antimonlösungen natürlich ein grösserer, als bei stärkeren und demgemäss die Fällung im ersteren Falle eine vollständigere. Anders und zwar gerade entgegengesetzt, liegt der Fall beim Zinn. Hier ist die Fällung in verdünnteren Lösungen eine vollständigere. Gleichzeitig bemerkt man aber auch ein unverhältnismässiges Ansteigen der Induktionszeiten (bis zu 45 Minuten), ein Zeichen, dass die Fällung des Zinnsulfides nur schwierig eingeleitet wird, was bei der bekannten Tatsache, dass Zinnsulfid zu den leichtlöslichen Sulfiden gehört, nicht überraschen kann. Ist die Fällung einmal eingeleitet, d. h. ist auch nur eine ganz geringe Zinnsulfidausscheidung eingetreten, so nimmt die Menge des Niederschlages in unverhältnismässig kurzer Zeit beträchtlich zu und führt augenscheinlich auch rasch zu vollständiger Fällung. Daraus erklärt sich auch die Eigentümlichkeit bei Tabelle VII und VIII, dass die beiden Regionen der vollständigen Fällbarkeit und des vollständigen Gelöstbleibens unmittelbar aneinandergrenzen, dass ein Zwischengebiet mit unvollständiger Fällung fehlt. Es handelt sich hier offenbar um eine Einwirkung des bereits gebildeten Sulfides auf die noch in Lösung gebliebenen Mengen im Sinne einer Schwefelwasserstoffübertragung. Eine ähnliche katalytische Wirkung wurde bereits bei anderen Metallen beobachtet. Dass, soferne über-

haupt Fällungen eintreten, die Abscheidung unter den für Tabelle V giltigen Bedingungen eine vollständigere ist, lässt sich wohl genügend aus der Anwesenheit grösserer Zinnsulfidmengen erklären, die natürlich im eben erwähnten Sinn auf die lezten Spuren gelösten Zinns fällend einwirken.

5. Durch Variierung der verschiedenen Versuchsbedingungen verschaffte ich mir das Material zur Ermittelung der verschiedenen Trennungsmöglichkeiten. Es gelang mir so, drei unter sich verschiedene Trennungsverfahren angeben zu können, von denen das eine mit dem von Panajotow vorgeschlagenen im Wesentlichen übereinstimmt; eine zweite auszuführen bei 40^0 und 3n Salzsäureconcentration ist nur durchführbar unter Anwendung eines langsamen Schwefelwasserstoffstromes und demonstriert so unzweideutig die Wichtigkeit der Berücksichtigung der Stärke des Schwefelwasserstoffstromes für die analytische Praxis.

Anhang.

Zum Messen der Schwefelwasserstoffstromstärke wurde das im Folgenden abgebildete und beschriebene Edelmann'sche Differentialmanometer*) verwendet.



*) Meteorologische Zeitschr. 1896. Sept. S. 332. Taf. 8, Fig. 1.

Die Konstruktion dieses Apparates ist aus der Skizze ersichtlich. Er besteht im Wesentlichen aus einer U-förmig gebogenen Röhre, die an ihren Enden mit cylindrischen Erweiterungen A und B versehen ist. In der Röhre befindet sich Wasser, das in beiden Cylindern mit Paraffinöl überschichtet ist, und zwar im Gefäss A mit soviel, dass der durch Paraffinöl und Wasser gebildete Meniskus an den Anfang der Skala K fällt. Die im Gefäss B schwimmende Ölschicht hat nur den Zweck, die Verdunstung des Wassers hintanzuhalten. Die Skala ist verschiebbar. Ihr Nullpunkt muss bei jedem Versuche auf den Meniskus eingestellt werden, da letzterer geringen Schwankungen unterliegt. Das horizontale Verbindungsstück S trägt in der Mitte eine Verengerung.

Die Wirkungsweise des Apparates ist leicht verständlich. Streicht in der Richtung des Pfeiles ein Gasstrom durch den Apparat, so entsteht im Gefäss A infolge Stauung des Stromes bei S ein Ueberdruck, der sich durch ein Sinken des Meniskus' kundgibt. Je stärker der Gasstrom, umso grösser ist dieser Ueberdruck, umso tiefer sinkt der Meniskus. Die Aichung des Apparates wurde auf empirischen Wege vorgenommen, indem man gemessene Gasvolumina in bestimmen Zeiten durch den Apparat streichen liess. Das Messen der Gasvolumina kann in verschiedener Weise geschehen. Entweder lässt man aus einem geaichten Gasometer bestimmte Volumina ausströmen oder man leitet Gasströme durch den Apparat und misst die in bestimmten Zeiten durchgestrichenen Gasvolumina durch direktes Auffangen über einer Flüssigkeit mittels eines graduierten Gefässes.

I. Aichung des Apparates mittels eines geaichten Gasometers.

Es wurden immer fünf Liter Gas unter dem im Gasometer herrschenden Druck ausströmen lassen. Dieser Druck ist durch die Niveaudifferenz der Flüssigkeitsspiegel im Gasometer ge-

geben. Je grösser der Druck, unter dem das Gas bei einer bestimmten Hahnstellung des Gasometers ausströmt, umso grösser ist die Stärke des durch den Apparat streichenden Gasstromes d. h. umso grösser sind die in gleichen Zeiten durchgeströmten Gasvolumina. Um während der Versuche allzugrosse Druckverminderungen hintanzuhalten, ist der obere Flüssigkeitsspiegel im Gasometer durch Nachfüllen von Wasser auf constantem Niveau zu halten. Trotzdem findet natürlich während eines Versuches infolge des Steigens des unteren Wasserspiegels eine geringe Druckverminderung statt und dementsprechend auch eine dadurch bedingte Abnahme der Stromstärke des ausströmenden Gases. Die Folge davon ist ein Zurückgehen des Meniskus' im Apparat. Man muss daher während der ganzen Versuchsdauer durch geeignetes Drehen des Hahnes am Gasometer die Ausflussöffnung continuierlich vergrössern, damit die Stromstärke und den Meniskus auf der betreffenden Marke constant halten. Die ausgeströmten Gasvolumina (5 Liter) sind auf 760 mm und 0^0 zu reduzieren. Die Aichung wurde für verschiedene Gase durchgeführt und zwar für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff, ferner für zwei verschieden weite Verbindungsstücke. Je enger die Kapillaren, umso grösser sind natürlich die von einem Gasstrome von bestimmter Stärke hervorgerufenen Ausschläge. Die Aichung wurde in einem Raum vorgenommen, dessen Temperatur während der ganzen Dauer 16^0 betrug. Auf diese Temperatur wurde auch das Wasser des Gasometers gebracht, sodass Temperaturdifferenzen zwischen Wasser und Gas vermieden wurden.

Besondere Aufmerksamkeit schenkte ich ferner dem Einfluss, den eine hinter den Apparat geschaltete Flüssigkeitssäule auf die erhaltenen Ergebnisse haben könnte, umsomehr, als diese Anordnung derjenigen, die ich bei Schwefelwasserstoffällungen benützte, entspricht.

a) Aichung des Apparates für Luft.

1. Ohne vorgeschaltete Flüssigkeitssäule.

Kapillare I.

Ausgeströmtes Gasvolumen bei allen Versuchen v = 5 Liter. Barometerstand b = 722,1 mm; Anfangswassersäule = 64,5 cm; Endwassersäule = 59,5 cm; Temperatur = 16°.

Das auf 760 mm Druck und 0° reduzierte Gasvolumen v_0 beträgt

$$v_0 = \frac{5 \cdot \left(722{,}1 + \frac{620}{13{,}6}\right)}{760 \cdot \left(1 + \frac{16}{273}\right)} = 4{,}77 \text{ l.}$$

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Ausflusszeiten	Berechnete Stromstärke
1	3	26 Min. 7 Sek.	0,183 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
2	6	17 „ 56 „	0,267 „
3	9	14 „ 15 „	0,336 „
4	12	12 „ 25 „	0,385 „
5	15	10 „ 50 „	0,442 „
6	18	9 „ 50 „	0,487 „
7	21	9 „ 10 „	0,518 „
8	24	8 „ 32 „	0,561 „

Kapillare II.

Versuchsbedingungen wie bei Kapillare I.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Ausflusszeiten	Berechnete Stromstärke
9	3	7 Min. 15 Sek.	0,663 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
10	6	5 „ — „	0,954 „
11	9	4 „ 6 „	1,163 „
12	12	3 „ 36 „	1,325 „
13	15	3 „ 15 „	1,490 „
14	18	2 „ 55 „	1,644 „
15	21	2 „ 48 „	1,703 „
16	24	2 „ 47 „	1,702 „

Diese beiden Tabellen zeigen, dass das Instrument in seinen unteren Teilen unempfindlicher ist, als in seinen oberen. Die Differenzen zwischen den Ausflusszeiten gleicher Skalenintervalle nehmen gegen die unteren Teile der Skala continuierlich ab.

Aus den Tabellen kann man durch Interpolieren die gesuchten Marken bestimmen. Gesucht sei z. B. die ½-Liter-Marke. Dieselbe muss bei Verwendung der Kapillare I zwischen Marke 18 und Marke 21 liegen.

$$31 : 18 = 3 : x$$
$$x = 1{,}7$$

Die ½-Liter-Marke liegt demnach bei 19,3.

Analog erhält man bei Kapillare II die 1-Liter-Marke.

$$209 : 163 = 3 : x$$
$$x = 2{,}3.$$

Die Marke liegt demnach bei 6,7.

2. Es wurde eine 20 cm hohe Flüssigkeitssäule vorgeschaltet.

Kapillare I.

Versuchsbedingungen wie in den vorigen Fällen.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Ausflusszeiten	Berechnete Stromstärke
17	3	26 Min. 9 Sek.	0,183 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
18	15	10 „ 40 „	0,446 „
19	21	9 „ 14 „	0,512 „

Kapillare II.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Ausflusszeiten	Berechnete Stromstärke
20	3	7 Min. 12 Sek.	0,663 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
21	15	3 „ 12 „	1,490 „
22	21	2 „ 39 „	1,706 „

Vorgeschaltete Flüssigkeitssäulen sind demnach auf die Ausflusszeiten ohne Einfluss. Die oben festgelegten Marken behalten auch für diese Versuchsanordnung ihre Giltigkeit.

b) Aichung des Apparates für Kohlensäure.

Die Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt wie mit Luft. Das Wasser im Gasometer ist mit Kohlensäure möglichst zu sättigen.

Die Versuche wurden mit Kapillare I durchgeführt.

Ausgeströmtes Gasvolumen v = 5 Liter. Barometerstand b = 718,0 mm. Mittlere Wassersäule = 620 mm. Temperatur = 16°.

Reduziertes Gasvolumen v_0:

$$v_0 = \frac{5 \cdot \left(718 + \frac{273}{13{,}6}\right)}{760 \cdot \left(1 + \frac{16}{620}\right)} = 4{,}74 \text{ Liter.}$$

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Ausflusszeiten	Berechnete Stromstärke
23	3	31 Min. 28 Sek.	0,1505 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
24	6	21 „ 6 „	0,225 „
25	9	16 „ 31 „	0,287 „
26	15	13 „ 12 „	0,359 „
27	21	11 „ 21 „	0,419 „

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der entsprechenden für Luft giltigen zeigt, dass Kohlensäure langsamer ausströmt. als atmosphärische Luft. Bei gleichen Marken ist die Stromstärke für Kohlensäure eine kleinere als für Luft.

c) Aichung des Apparates für Wasserstoff.

Versuchsbedingungen wie im vorigen Falle.

Verwendet wurde Kapillare I.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Ausflusszeiten	Berechnete Stromstärke
28	3	10 Min. 54 Sek.	0,4349 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
29	6	6 „ 42 „	0,707 „
30	9	5 „ 11 „	0,912 „
31	15	3 „ 54 „	1,215 „
32	21	3 „ 17 „	1,436 „

Vergleicht man diese Versuche mit den entsprechenden mit Luft durchgeführten, so sieht man, dass Wasserstoff viel rascher ausströmt als Luft. Bei gleichen Marken ist die Stromstärke für Wasserstoff demnach eine grössere, als für Luft.

II. Aichung des Apparates durch direktes Auffangen der durchgeleiteten Gasvolumina.

Diese Versuche wurden für Luft, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durchgeführt. Im ersten Falle wurde ein Gasometer, in den beiden anderen Kipp'sche Gasentwicklungsapparate als Gasstromquellen verwendet. Das Auffangen der Gasvolumina geschah mittels eines graduierten Cylinders über Wasser. Letzteres wurde beim Arbeiten mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff mit diesen Gasen vorher gesättigt. Ausgeführt wurden die Versuche in der Weise, dass stets die pro Minute ausgeströmten Volumina abgelesen wurden.*) Die reduzierten Volumina geben dann zugleich die Stromstärken bei den betreffenden Skalenteilen an.

a) Aichung für Luft.

Barometerstand b = 719,5 mm. Temperatur = 16°.

*) Beim Ablesen der Volumina sind die beiden Flüssigkeitsspiegel innerhalb und ausserhalb des Cylinders selbstverständlich auf gleiches Niveau zu bringen.

Kapillare I.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Pro Minute ausgeströmtes Vol.	Reduziertes Vol. zugl. Stromstärke
33	3	0,211 Liter	0,189 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
34	6	0,291 „	0,260 „
35	9	0,375 „	0,335 „
36	12	0,445 „	0,389 „
37	15	0,522 „	0,449 „
38	18	0,554 „	0,495 „
39	21	0,584 „	0,522 „
40	24	0,622 „	0,556 „

Ein Vergleich dieser Tabelle mit den Versuchen 1—8 zeigt, dass die beiden Aichungsmethoden in ihren Resultaten im Wesentlichen übereinstimmen.

b) Aichung für Kohlensäure.

Versuchsbedingungen wie vorher.

Kapillare I.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Pro Minute ausgeströmtes Vol.	Reduziertes Vol. zugl. Stromstärke
41	3	0,179 Liter	0,159 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
42	6	0,246 „	0,220 „
43	9	0,328 „	0,294 „
44	15	0,400 „	0,358 „
45	21	0,457 „	0,409 „

Auch diese Versuche mit den entsprechenden (No. 23—27) verglichen, bestätigen die Uebereinstimmung der Resultate beider Aichungsverfahren.

c) Aichung für Schwefelwasserstoff.

Versuchsbedingungen wie vorher.

Kapillare I.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Pro Minute ausgeströmtes Vol.	Reduziertes Vol. zugl. Stromstärke
46	3	0,210 Liter	0,188 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
47	9	0,369 „	0,330 „
48	18	0,542 „	0,485 „

Kapillare II.

Versuch Nr.	Eingestellte Skalamarke	Pro Minute ausgeströmtes Vol.	Reduziertes Vol. zugl. Stromstärke
49	3	0,731 Liter	0,654 $\frac{\text{Liter}}{\text{min.}}$
50	9	1,296 „	1,159 „
51	18	1,831 „	1,637 „

Diese Versuche, mit den entsprechenden für Luft durchgeführten verglichen, zeigen, dass Schwefelwasserstoff ebenso rasch ausströmt, als Luft. Bei gleichen Marken sind die Stromstärken für beide Gase gleich. Man kann daher den Apparat für Luft aichen und direkt für Schwefelwasserstoff benützen.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass sich der Apparat zum Messen kleiner Stromstärken als ungeeignet erwies. Der in vorliegender Arbeit von mir verwendete langsame Strom (3 Blasen pro Sekunde) wurde in der Weise fixiert, dass zwischen Schwefelwasserstoffapparat und Fällungsgefäss eine Waschflasche eingeschaltet wurde, in welcher die Blasen gezählt wurden. Das Einleitungsrohr der Waschflasche hatte einen inneren Durchmesser von 3,4 mm. Der Abstand des Rohrendes von der Wasseroberfläche betrug 3 cm. Das in der Minute ausgeströmte Gasvolumen beträgt dann ca. 12—15 Kubikcentimeter.